Ileana Şerban

Mirela Călinescu

CHIMIE DES NON-MÉTAUX

Editura Universităţii
din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ileana Şerban **Mirela Călinescu**

CHIMIE DES NON-MÉTAUX

Editura Universităţii din Bucureşti
– 2004 –

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Biblioteca Centrală Universitară
" Carol I " Bucureşti
Cota IV 521 287

652/12

Referenţi ştiinţifici: **Prof. dr. Maria NEGOIU**
Prof. dr. Angela Kriza

© Editura Universităţii din Bucureşti
Şos. Panduri, 90-92, Bucureşti – 050663; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. "CAROL I" BUCURESTI
C20126733

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
ŞERBAN, ILEANA
Chimie des non-métaux / Ileana Şerban, Mirela Călinescu – Bucureşti: Editura Universităţii din Bucureşti, 2004
Bibliografie
ISBN 973-575-959-4
I. Călinescu, Mirela

346.1(073.8)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table de matières

1. Distribution des éléments dans la nature 1

2. Hydrogène 5

2.1. Hydrures 16

3. Le 18^{e} groupe (Gaz rares) 25

4. Le 17^{e} groupe (Halogènes) 40

4.1. Généralités sur les halogènes 40

4.2. Méthodes de préparation des halogènes 45

4.3. Propriétés physiques des halogènes 48

4.4. Propriétés chimiques des halogènes 51

4.5. Dérivés hydrogénés des halogènes 57

4.6. Halogénures 62

4.7. Composés oxygénés des halogènes 65

4.7.1. Composés oxygénés du fluor 65

Difluorure d'oxygène (65). Monofluorure d'oxygène (67).

4.7.2. Composés oxygénés du chlore 67

Oxyde de dichlore (69). Acide hypochloreux (70). Acide chloreux (73). Dioxyde de chlore (74). Acide chlorique (75). Trioxyde de chlore (77). Heptaoxyde de dichlore (78). Acide perchlorique (79). Tétraoxyde de chlore (80).

4.7.3. Composés oxygénés du brome 81

Oxyde de dibrome (81). Acide hypobromeux (81). Dioxyde de brome (83). Acide bromique (83). Acide perbromique (85).

4.7.4. Composés oxygénés de l'iode 85

Acide hypoiodeux (86). Pentaoxyde de diiode (87). Acide iodique (87). Acides periodiques (89).

4.8. Composés cationiques de l'iode 90

4.9. Dérivés interhalogénés 92

5. Le 16^{e} groupe 97

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.1. Caractérisation générale du groupe....97
5.2. L'oxygène....100
5.2.1. L'ozone....107
5.2.2. L'oxyde d'hydrogène (L'eau)....111
5.2.3. Le peroxyde d'hydrogène (L'eau oxygénée)....119
5.2.4. Oxydes....123
5.2.5. Hydroxydes et oxyacides....136
5.3. Le soufre....143
5.3.1. Composés hydrogénés du soufre....151
Hydrogène sulfuré (151). Sulfanes et sulfanes substitués (155).
5.3.2. Sulfures....156
5.3.3. Composés oxygénés du soufre....165
Oxyde de disoufre (166). Monoxyde de soufre (167). Acide sulfoxylique (168). Trioxyde de disoufre (169). Acide dithioneux (170). Dioxyde de soufre (171). Acide sulfureux (175). Trioxyde de soufre (179). Acide sulfurique (183). Acide pyrosulfurique (189). Acide thiosulfurique (190). Acides sulfanesdisulfoniques (195). Acides peroxosulfuriques (197)
5.3.4. Dérivés halogénés du soufre....200
Composés du soufre avec le fluor (200). Composés du soufre avec le chlore (203). Composés du soufre avec le brome (206).
5.3.5. Composés oxyhalogénés du soufre....206
Halogénures de thionyle (207). Halogénures de sulfuryle (209). Halogénures de pyrosulfuryle (211). Acides halogéno-sulfoniques (212)
5.4. Le sélénium....215
5.4.1. Séléniure d'hydrogène (Hydrogène sélénié)....219
5.4.2. Composés halogénés du sélénium....221
5.4.3. Oxyhalogénures de sélénium....225
5.4.4. Composés oxygénés du sélénium....228
5.5. Le tellure....232

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.5.1. L'hydrogène telluré....234
5.5.2. Composés oxygénés du tellure....235
6. Le 15^e groupe....238
6.1. Caractérisation générale du groupe....238
6.2. L'azote....243
6.2.1. Dérivés hydrogénés de l'azote....248
Ammoniac (248). Hydrazine (257). Hydroxylamine (262). Azoture d'hydrogène (267).
6.2.2. Dérivés halogénés de l'azote....271
6.2.3. Composés oxygénés de l'azote....273
Oxyde de diazote (274). Acide hyponitreux (277). Monoxyde d'azote (279). Acide nitroxylique (284). Trioxyde de diazote (284). Acide nitreux (286). Composés de nitrosyle (290). Dioxyde d'azote (291). Sels de nitryle (294). Pentaoxyde de diazote (295). Acide nitrique (296). Trioxyde d'azote (303). Acide peroxonitrique (304).
6.3. Le phosphore....305
6.3.1. Composés hydrogénés du phosphore....313
6.3.2. Composés halogénés et oxyhalogénés du phosphore....316
Fluorures de phosphore (317). Chlorures de phosphore (318). Bromures de phosphore (321). Iodures de phosphore (322). Oxyhalogénures de phosphore (323).
6.3.3. Composés oxygénés du phosphore....324
L'anhydride phosphoreux (324). L'anhydride phosphorique (326). Acides oxygénés du phosphore (328). Les orthoacides du phosphore (329). Les métaacides du phosphore (337). Les diacides du phosphore (340).
6.4. L'arsenic....344
6.4.1. Trihydrure d'arsenic....347
6.4.2. Composés halogénés de l'arsenic....349

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.4.3. Composés oxygénés de l'arsenic....350
Trioxyde de diarsenic (350). Acides arsénieux (352). Pentaoxyde de diarsenic (354). L'acide arsenique (354).
6.4.4. Dérivés sulfurés de l'arsenic....356
6.4.5. Composés organo-métalliques de l'arsenic....358
7. Le 14^e^ groupe....360
7.1. Caractérisation générale du groupe....360
7.2. Le carbone....364
7.2.1. Composés oxygénés du carbone....372
Dioxyde de tricarbone (373). Monoxyde de carbone (373). Dioxyde de carbone (378).
7.2.2. Combinaisons du carbone avec le soufre....383
Disulfure de tricarbone (383). Monosulfure de carbone (383). Disulfure de carbone (383).
7.2.3. Composés cyaniques....385
Cyanogène (385). Acide cyanhydrique (387). Acide thiocyanique (389).
7.3. Le silicium....391
7.3.1. Composés hydrogénés du silicium....393
7.3.2. Composés halogénés du silicium....396
Tétrafluorure de silicium (396). Acide fluorosilicique (397). Tétrachlorure de silicium (398). Trichlorsilane (399).
7.3.3. Combinaisons du silicium avec l'oxygène et l'hydrogène....400
7.3.4. Composés oxygénés du silicium....401
Dioxyde de silicium (401). Acide silicique (404). Silicates naturels(406)
Bibliographie....412

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. DISTRIBUTION DES ÉLÉMENTS DANS LA NATURE

Jusqu'à présent on connaît 109 éléments chimiques, parmi lesquels seulement 22 sont des non-métaux, la majeure partie étant des métaux (87).

Les non-métaux sont situés dans la partie droite et en haut du système périodique ; il s'agit des éléments chimiques ayant des valeurs grandes de l'électronégativité (entre 2 et 4).

Excepté l'hydrogène et l'hélium qui sont des éléments de type **s**, tous les autres non-métaux sont des éléments de type **p**, ayant la sous-couche *p* en voie d'occupation ou complètement remplie (les gaz rares).

Le brome est le seul non-métal liquide à la température ordinaire, les autres étant soit des gaz : l'hydrogène, les gaz rares, le fluor, le chlore, l'oxygène et l'azote, soit des solides : l'iode, le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, le carbone, le silicium et le bore.

Bien qu'ils soient peu nombreux par rapport aux métaux, parmi les non-métaux on rencontre les éléments les plus répandus dans la nature.

Dans l'**Univers** l'élément le plus abondant est l'hydrogène (90-95%), suivi par l'hélium (5-10%), ces deux éléments étant aussi les constituants principaux de l'atmosphère solaire et des étoiles. L'hélium se trouve surtout dans les étoiles chaudes, où se forme de l'hydrogène, par suite à des réactions thermonucléaires.

À hautes températures (environ 5800^{0}C), dans la partie extérieure du soleil, (photosphère), tous les éléments se trouvent en état atomique. Dans la couronne, où la température est encore plus élevée, les atomes sont ionisés.

L'abondance des éléments dans l'Univers décroît avec l'augmentation du nombre atomique Z.

Sur **la terre** et dans **l'atmosphère terrestre**, l'abondance des éléments naturels connus est totalement différente.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La basse atmosphère est constituée, principalement, de l'azote et de l'oxygène qui forment, ensemble, plus de 99% (en volumes). Si l'on fait abstraction de la vapeur d'eau, tous les autres constituants de la basse atmosphère s'y retrouvent en concentration approximativement constante, résultat du brassage par le vent. Le tableau ci-dessous donne les pourcentages de volume pour les constituants de l'air :

Tableau 1. Constituants de la basse atmosphère

Constituant	N_2	O_2	Ar	CO_2	H_2	Ne	He
% en volumes	78,08	20,95	0,932	0,03	0,01	0,00046	0,00161

L'air contient en plus, en mélange ou en suspension, un grand nombre de substances, dont la nature et la distribution peuvent varier notablement : composés de l'azote (ammoniac, oxydes d'azote), dioxyde et trioxyde de soufre, monoxyde de carbone, ozone, de la poussière (d'origine soit terrestre, soit cosmique) et d'autres particules lourdes.

L'atmosphère joue un rôle essentiel pour les organismes vivants, l'oxygène étant le soutien chimique de la vie. De plus, l'absorption par l'ozone d'une partie importante de radiations UV nous protège contre l'action mortelle des radiations de faible longueur d'onde. Le dioxyde de carbone est essentiel dans la photosynthèse, agit comme agent de désagrégation pour les roches et, avec de la vapeur d'eau, modère l'effet thermique du soleil, en évitant le refroidissement du sol par rayonnement IR pendant la nuit.

L'hydrosphère est formée d'océans, de mers, de lacs, de rivières et d'eaux souterraines. Les mers et les océans contiennent presque tous les éléments sous forme de sels plus ou moins solubles, la salinité atteignant 3,3-3,7%. Les eaux douces contiennent les ions CO_3^{2-}, S^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Na^+, ainsi que du dioxyde de carbone et de l'oxygène. Les eaux minérales sont encore plus riches en sels (pouvant contenir de l'iode, du fer, du magnésium, etc).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La croûte terrestre ou lithosphère est composée essentiellement de roches sédimentaires et endogènes. Les éléments s'y trouvent d'habitude sous forme de combinaisons et très rarement à l'état natif.

La composition chimique de la croûte terrestre, établie par Clark (1924), montre que les premiers 12 éléments constituent 99,5% et seulement 0,5% revient pour le reste (Tableau 2).

Trois éléments y prédominent : l'oxygène (49% en poids), le silicium (26%) et l'aluminium (7,5%). Ces éléments ne se trouvent pas à l'état libre, mais sous forme de silicates et d'aluminosilicates.

Tableau 2. Les « Clarks » pour les premiers éléments (% en poids)

Élément	%	Élément	%
Oxygène	49	Potassium	2,4
Silicium	26	Magnésium	1,9
Aluminium	7,5	Hydrogène	0,9
Fer	4,7	Titane	0,6
Calcium	3,4	Carbone	0,2
Sodium	2,6	Chlore	0,1

Le manteau (calcosphère) se trouve au-dessous de la croûte terrestre jusqu'à 3000 km en profondeur. À cause de l'augmentation de la pression, la densité croît et, correspondant, la composition chimique sera changée. Les roches endogènes et métamorphiques, formées surtout des sulfures et des oxydes, y prédominent.

Le noyau (barysphère) s'étend de la limite de Gutenberg (qui le sépare du manteau) jusqu'au centre de la Terre (6371 km). La pression y serait de 3,5 millions d'atmosphères et la température de 5000 à 8000^{0}C. En ces conditions, il est impossible d'imaginer l'état de la matière. À cause de la grande pression, le centre du noyau est

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

solide et la partie extérieure du noyau est fluide. Par analogie aux météorites, on a supposé qu'elle serait constituée de fer et de nickel.

La biosphère est formée par les organismes vivants se trouvant dans l'atmosphère, l'hydrosphère et dans l'écorce terrestre. Parmi les 52 éléments qui se trouvent dans la matière vivante, 40-43 apparaissent constamment dans chaque organisme végétal ou animal et sont dénommés bioéléments. 99,9% de la matière vivante est constituée seulement de 11 bioéléments appelés *macroéléments* : H, C, N, O, Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca. Les *microéléments* peuvent être essentiels: Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Cr, Mo, Mn, V, Sn, Si, F, I, Se, ou possibles essentiels : Al, Br, Ba, Sr, Rb, As, Li, B, Ti. Tous ces éléments jouent un rôle majeur dans l'organisme.

En s'appuyant sur son hypothèse concernant la structure de la terre, Goldschmidt a émis la classification géochimique suivante : des éléments lithophiles (présentant affinité pour l'oxygène et se trouvent dans l'écorce terrestre) ; sidérophiles (concentrés dans le noyau de fer où sont solubilisés), calcophiles (très solubles en FeS et concentrés dans la partie sulfureuse) et atmophiles (trouvés dans l'atmosphère) (Tableau 3).

Tableau 3. Classification géochimique des éléments (d'après Goldschmidt)

H				He
Li Be		B C N O	F	Ne
Na Mg		Al Si P S	Cl	Ar
K Ca Sc Ti V Cr	Mn Fe Co Ni Cu	Zn Ga Ge As Se	Br	Kr
Rb Sr Y Zr Nb Mo	Tc Ru Rh Pd Ag	Cd In Sn Sb Te	I	Xe
Cs Ba La Hf Ta W	Re Os Ir Pt Au	Hg Tl Pb Bi -		
Lithophiles	Sidérophiles	Calcophiles	Litho-philes	Atmo-philes

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. L'HYDROGÈNE

L'air inflammable obtenu par Paracelse au XVI[e] siècle, par action des acides sur le fer, était de l'hydrogène, mais les propriétés de ce gaz ne furent étudiées qu'à partir de 1766, date à laquelle Cavendish le différencia des autres gaz combustibles. Avec Watt, ils montrèrent que sa combustion donne naissance à de l'eau.

A.L. Lavoisier a confirmé ces expériences et les a complétées par des mesures volumétriques et pondérales. Il a découvert qu'en approchant une bougie allumée près d'une éprouvette, on observe l'apparition d'une flamme et que la combustion de ce gaz provoquait la formation de l'eau sur les parois de l'éprouvette. Lavoisier décida alors d'appeler ce gaz *hydrogène*, du grec "hydro" (eau) et "gene" (producteur).

État naturel

Bien que l'hydrogène soit l'un des éléments les plus répandus à la surface de la terre, on ne le trouve qu'en petites quantités à l'état libre (dans les gaz volcaniques et dans les fumerolles des sols volcaniques). On trouve aussi de l'hydrogène dans les gaz naturels et sous forme d'inclusions gazeuses dans certains sels de mines de Strassfurt. L'air en contient normalement environ 0,01% en volume. À l'état de combinaison, l'hydrogène est très abondant dans l'écorce terrestre, dans le règne animal et dans le règne végétal. L'eau en renferme 1/9 de son poids. Enfin, c'est le principal constituant de l'atmosphère solaire, des nébuleuses et des étoiles, mais pas dans l'état moléculaire.

Préparation de l'hydrogène

L'hydrogène joue industriellement un grand rôle; il intervient dans de nombreuses synthèses (ammoniac, méthanol, synthèse Ficher, réductions d'oxydes et des dérivés métalliques). La préparation au laboratoire se fait rarement et il est livré couramment en bouteilles d'acier dans lesquelles il est comprimé sous 150-200 atm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Préparation au laboratoire

L'hydrogène est obtenu au laboratoire seulement lorsqu'on en a besoin de petites quantités. Les méthodes les plus utilisées sont la décomposition chimique de l'eau, l'action des métaux sur les acides, l'action des métaux sur les hydroxydes alcalins et la décomposition des hydrures métalliques.

- Décomposition chimique de l'eau

Beaucoup de corps, faciles à oxyder, peuvent décomposer l'eau en dégageant de l'hydrogène. Les métaux alcalins (sodium, potassium, etc) et alcalino-terreux (calcium, strontium, baryum) agissent sur l'eau dès la température ordinaire, avec la formation de l'hydroxyde correspondant et dégagement d'hydrogène:

$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$

La réaction est très violente et peut donner des explosions avec le sodium et surtout avec le potassium.

Le magnésium réagit sur l'eau pure dès 70^0C, mais l'amalgame de magnésium agit même à froid. L'aluminium ne décompose pas l'eau, à cause de la formation instantanée d'une couche protectrice d'oxyde qui empêche le contact du métal avec l'eau. Au contraire, les amalgames d'aluminium décomposent l'eau et peuvent être employer comme source d'hydrogène.

Le fer réduit décompose l'eau dès 100^0C, la réaction pouvant se produire même à froid en présence du mercure:

$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeO + H_2$

$3FeO + H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2$

Au-delà de 570^0C la réduction de la vapeur d'eau conduit directement à Fe_3O_4:

$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$

Parmi les non-métaux, *le bore, le silicium, le phosphore et le carbone* sont les seuls capables à réduire l'eau. Les réactions se produisent au rouge ; le phosphore agit sur la vapeur d'eau à environ 1000^0C, en présence d'un catalyseur à base de cuivre :

$B + 3H_2O = H_3BO_3 + 3/2H_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Si + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2$

$P_4 + 16H_2O \rightleftharpoons 4H_3PO_4 + 10H_2$

Le charbon, chauffé au rouge, décompose la vapeur d'eau en donnant un mélange gazeux formé de l'hydrogène, dioxyde et oxyde de carbone :

$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$

$CO_2 + C = 2CO$

$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

La dernière réaction se produit à des températures basses, en présence d'un catalyseur (Ni, Co, Fe). Le dioxyde de carbone est enlevé par lavage sous pression avec de l'eau et le monoxyde de carbone est éliminé par une solution de sel cuivreux. La réaction de l'eau avec le coke porté au rouge a une grande importance industrielle pour la préparation du gaz à l'eau qui est un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène :

$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \qquad \Delta H = 133$ kJ/mol

- Action des métaux sur les acides

Les métaux situés avant l'hydrogène dans la série électrochimique peuvent le remplacer des acides. L'action de la tournure de fer et surtout du zinc en grenailles sur les solutions d'acide sulfurique ou acide chlorhydrique constitue la méthode ordinaire de préparation de l'hydrogène au laboratoire. Les dispositifs employés à ce but se rattachent à deux types distincts :

-Les appareils discontinus à addition d'acide.

-Les appareils continus de type Kipp.

Le zinc est d'autant plus difficile à attaquer qu'il est plus pur et c'est pour ça qu'on catalyse la réaction par des sels de cuivre, d'or ou d'étain :

$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Action des métaux sur les hydroxydes alcalins

Quelques métaux tels que l'aluminium, le zinc, l'étain, agissent, à l'ébullition, sur les solutions concentrées de potasse ou de soude, en donnant de l'hydrogène et d'aluminate, de zincate ou de stannate, respectivement:

$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$

- Décomposition d'hydrures métalliques

Les hydrures produits par l'action directe de l'hydrogène sur les métaux alcalins ou alcalino-terreux sont aisément décomposés par l'eau froide, en donnant l'hydroxyde et de l'hydrogène :

$KH + H_2O = KOH + H_2$

L'hydrolithe de Jaubert est un produit commercial renferment 90% d'hydrure de calcium ; 1 kg de cette substance fournit 1 m^3 d'hydrogène.

- Électrolyse de l'eau

L'eau chimiquement pure est un mauvais conducteur d'électricité et ne fournit qu'un faible dégagement d'hydrogène à la cathode et d'oxygène à l'anode. La présence d'un peu d'acide sulfurique ou phosphorique ou d'une base (de la potasse ou de la soude) facilite la décomposition.

Les réactions qui se produisent aux électrodes consistent en dissociation de l'électrolyte et de l'eau et le décharge des ions sur les électrodes:

$NaOH = Na^+ + HO^-$ $\qquad 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

(+) $2HO^- - 2e^- \rightarrow H_2O + O$ $\qquad 2O \rightarrow O_2$

(-) $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H + 2H_2O$ $\qquad 2H \rightarrow H_2$

Comme les quantités d'hydrogène et d'oxygène sont celles correspondantes à l'eau, on peut considérer qu'elle est celle qui s'oxyde et se réduit :

(+) $H_2O - 2e^- \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+$

(-) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^-$

$3H_2O \rightarrow 1/2O_2 + H_2 + 2H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les ions Na^+ et HO^- refont la quantité d'hydroxyde et participent ainsi à la conduction du courant électrique. Ce procédé donne en même temps la quantité correspondante d'oxygène.

Méthodes industrielles pour la préparation de l'hydrogène

On connaît plusieurs procédés pour obtenir de l'hydrogène en quantités industrielles, certains appliqués depuis longtemps, autres encore au stade de développement. Ils peuvent être groupés en trois catégories :

- À partir de **carburants fossiles** (gaz méthane, charbon) par vaporeformage, oxydation partielle et reformage autotherme.
- À partir de l'électrolyse de l'eau.
- À partir de biomasse.

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est actuellement le procédé le plus répandu. On y distingue trois méthodes :

1. Le vaporeformage du gaz naturel. Cette méthode comporte la réaction du méthane avec l'eau et la réaction du monoxyde de carbone avec l'eau :

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 \quad \text{(Ni catalyseur)} \qquad \Delta H = 165 \text{ kJ/mol}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (Fe_2O_3 \text{ catalyseur, } 600^0C) \quad \Delta H = -42 \text{ kJ/mol}$$

Le monoxyde de carbone est obtenu à partir de la vapeur d'eau et du coke au rouge. Le gaz naturel est composé en majeure partie du méthane, mais contient aussi de petites quantités du soufre. Ce dernier doit être d'abord éliminé par désulfuration. Le dioxyde de carbone formé est éliminé à l'aide d'une solution de NaOH.

Le vaporeformage est appliqué aussi en utilisant du charbon porté au rouge (voir « gaz à l'eau »).

2.L'oxydation partielle est également un procédé arrivé à maturité ; il s'agit de la réaction entre un carburant (méthane) et l'oxygène, suivi d'une purification du gaz, en raison du monoxyde de carbone :

$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2 \qquad \Delta H = -58 \text{ kJ/mol}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.Le reformage autotherme est une combinaison de deux procédés: le carburant est premièrement mélangé avec de l'air et de l'eau ; l'oxydation partielle est exothermique et fournit de la chaleur au vaporeformage. Au total on n'a donc pas besoin d'apport de chaleur.

Autres procédés :

-La pyrolyse du méthane :

$CH_4 = C + 2H_2 \quad \Delta H = -75$ kJ/mol

Cette réaction est utilisée pour obtenir « le noir de charbon ».

-L'hydrogène est un sous-produit de la fabrication du chlore par électrolyse des solutions de chlorure de sodium.

Propriétés physiques de l'hydrogène

L'hydrogène est insipide et sans saveur. C'est le plus léger de tous les gaz connus ; un litre d'hydrogène, à 0 ^{0}C et 760 mm Hg, pèse 0,089850 g. À cause de cette propriété, l'hydrogène a la plus grande vitesse de diffusion de tous les gaz. Il diffuse également, à une température suffisante, au travers de certains métaux : aluminium, nickel, fer, platine, palladium, en formant des hydrures.

Les points de fusion (-259^{0}C) et d'ébullition (-252,7^{0}C) sont très bas, seuls ceux d'hélium en étant inférieurs.

Quand la pression tend vers zéro, le gaz atteint progressivement le caractère parfait, par diminution continue des actions intermoléculaires. En ces conditions, le coefficient de dilatation prend la valeur $\beta = 1/273,16$. La dilatation a été étudiée pour définir l'échelle thermométrique internationale.

L'échelle thermométrique normale ou internationale est fondée sur la mesure des variations de pression à volume constant d'une quantité invariable d'hydrogène, faisant équilibre, à 0^{0}C, à la pression normale, d'une colonne de mercure de 1m hauteur. **Le degré centigrade** de cette échelle est la différence de température qui produit une variation de pression égale au centième de la variation subie entre les points fondamentaux 0^0 et 100^{0}C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'hydrogène est un gaz moléculaire, sa molécule étant diatomique et diamagnétique. Il est très peu soluble dans l'eau, mais plus soluble en alcool éthylique, chloroforme, benzène et éther.

L'hydrogène est un mélange de trois isotopes : ${}_1^1H$, ${}_1^2H$ (D) et ${}_1^3H$ (T), où domine massivement l'isotope ${}_1^1H$. Les rapports des masses entre ces isotopes étant assez grands, leurs propriétés physiques et chimiques présentent des différences importantes. C'est ce qu'indiquent les dénominations distinctes de chaque isotope : hydrogène, deutérium et tritium.

Le deutérium se trouve dans l'hydrogène normal dans une proportion de 0,0156% et le tritium en très faible proportion : $1/10^{17}$. Le tritium est radioactif, émetteur β, avec une demi-vie de 12,4 années.

Formes allotropiques de l'hydrogène moléculaire

La structure fine du spectre de vibration-rotation de la molécule d'hydrogène, présentant des lignes alternativement brillantes et pâles, a conduit Mecke à supposer que l'hydrogène moléculaire est formé par deux variétés allotropiques, **le para** et **l'orthohydrogène**. L'existence de ces deux formes a été expliquée par Heisenberg et Hund en se basant sur la possibilité du noyau de chaque atome de posséder un spin nucléaire, comme c'était le cas pour l'électron. Les spins nucléaires sont considérés parallèles dans la forme **ortho** et opposés dans la forme **para**. Un spin résultant j peut prendre $(2j + 1)$ orientations dans un champ magnétique ; comme $j = 1$ pour l'orthohydrogène et 0 pour le parahydrogène, le nombre d'orientations possibles deviennent 3, respectivement 1. On s'attend alors que le spectre de l'orthohydrogène soit trois fois plus intense que celui du parahydrogène.

Au point de vue de la fonction d'onde totale antisymétrique, la forme para ne peut occuper que les niveaux d'énergie rotationnels pairs (0, 2, 4...) et la forme ortho, les niveaux impairs (1, 3, 5...). Au zéro absolu les molécules doivent occuper le niveau énergétique le plus bas, défini par $j = 0$, de sorte qu'à très basses températures la forme

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

stable est le parahydrogène. Aux températures élevées, l'hydrogène contient presque 25% de la forme para et 75% de la forme ortho, sans pouvoir obtenir cette dernière forme à l'état pur.

Propriétés chimiques de l'hydrogène

L'hydrogène est un élément d'électronégativité moyenne (2,1 selon l'échelle de Pauling). C'est pourquoi ces composés ressemblent à ceux du bore (électronégativité 2,0) et du carbone (électronégativité 2,5).

Sa structure électronique, $1s^1$, lui permet d'acquérir une configuration stable par une de trois processus suivants :

a. La perte de son électron avec formation de l'ion H^+. Mais l'énergie d'ionisation très grande, 1312 kJ/mol, et le rayon extrêmement petit du proton font que cet ion existe seulement à l'état gazeux. En états condensés, le proton est lié aux molécules du milieu et forme des espèces comme H_3O^+ dans l'eau.

b. La fixation d'un électron avec formation de l'anion hydrure, H^-. À cause de la faible affinité électronique de l'hydrogène, l'ion H^- existe seulement dans les hydrures des métaux alcalins et alcalino-terreux.

c. La mise en commun de son électron, en formant des liaisons covalentes.

Pour discuter le comportement chimique de l'hydrogène il faut d'abord savoir quelles sont les formes sous lesquelles existe-t-il. Il y a de l'hydrogène moléculaire, atomique et à l'état naissant.

L'hydrogène atomique a été obtenu en faisant passer la décharge électrique dans le gaz sous quelques milliers de volts et pour des pressions comprises entre 1 et 0,1 mm Hg. À la surface du soleil, à une température ~6500 ^{0}C, la dissociation de l'hydrogène moléculaire est pratiquement totale. Certains métaux absorbent aussi de l'hydrogène dans cet état (par exemple Pt).

Certains systèmes chimiques qui, considérés seuls, dégagent de l'hydrogène, peuvent se comporter comme hydrogénants quand on les met en présence des matières réductibles mais incapables de fixer de l'hydrogène gazeux préformé. L'hydrogène

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dégagé par ces systèmes et qui possède, au moment de sa production, une activité supérieure à celle du gaz libre est appelé **hydrogène naissant**. De tels systèmes sont réalisés par les métaux alcalins ou alcalino-terreux et leurs amalgames en contact de l'eau ; le zinc, le fer, l'étain en présence des acides chlorhydrique, sulfurique ou acétique dilué. Dès qu'il se forme il réagit vivement sur les substances oxydantes ($KMnO_4$, MnO_2, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$) :

$$2KMnO_4 + 5Zn + 16HCl = 2KCl + 5ZnCl_2 + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

Il est naturellement tentant de supposer que l'hydrogène naissant n'est autre que de l'hydrogène atomique, donc non saturé de point de vue électronique et, par conséquence, très réactif. Mais les conditions dans lesquelles on le prépare n'appuie point cette hypothèse. Certains chimistes ont supposé que l'activité de l'hydrogène naissant est due à une vitesse cinétique plus grande de ses molécules, déterminée par la chaleur dégagée dans la réaction qui le fournit.

Les formes atomique et naissant de l'hydrogène sont plus actives que l'hydrogène moléculaire.

Ainsi, l'hydrogène atomique réagit à froid avec le sodium et le potassium en formant des hydrures, NaH et KH. Certains oxydes : CuO, PbO, HgO, Ag_2O sont réduits à froid. Les sulfates de baryum et de plomb sont réduits à sulfures :

$$BaSO_4 + 8H = BaS + 4H_2O$$

Le soufre, le phosphore et l'arsenic sont transformés en hydrogène sulfuré (H_2S), hydrogène phosphoré (H_3P) et l'hydrogène arsénié (H_3As). Les halogènes réagissent à froid et à l'obscurité et parfois violemment.

Avec l'oxyde de carbone et le dioxyde de carbone on obtient de nombreux radicaux libres qui se condensent avec eux-mêmes et l'on aboutit soit à glioxal, soit à l'acide oxalique :

$$CO + H\cdot = HCO\cdot \qquad 2HCO\cdot = CHO\text{-}CHO$$

$$CO_2 + H\cdot = \cdot CO_2H \qquad 2 \cdot CO_2H = HOOC\text{-}COOH$$

La flamme de l'hydrogène atomique sert pour obtenir des températures très élevées, pouvant être utilisée à la soudure des métaux réfractaires (4000 ^{0}C).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les réactions données par l'hydrogène moléculaire sont les mêmes que pour l'hydrogène atomique, mais les conditions sont différentes, son pouvoir réducteur étant plus faible.

Réactions de l'hydrogène moléculaire

- Réactions sur les halogènes

L'hydrogène gazeux se combine à froid avec le fluor, même à l'abri de la lumière ; avec le chlore, la réaction découle au-dessus de 400 ^{0}C ou sous l'action de la lumière (réaction en chaîne). Le brome réagit soit au-dessus de 400 ^{0}C, soit lentement à la lumière, à partir de 100 ^{0}C. Avec l'iode, la réaction commence au-dessus de 200^{0}C, en présence d'amiante platiné ; c'est une réaction d'équilibre :

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

- Action sur l'oxygène

L'hydrogène brûle dans l'oxygène ou dans l'air avec une flamme très chaude (3000 ^{0}C), mais très pâle, avec formation de l'eau. La réaction se propage très vite et donne lieu à une explosion, par suite de l'augmentation brusque du volume (elle est déclanchée si la température d'inflammation, 550 ^{0}C, est atteinte seulement dans un point). L'étude de la cinétique de cette réaction à conduit à admettre qu'elle ne résulte pas de l'union directe des atomes, mais fait intervenir des atomes et des radicaux libres sous une forme active. La réaction commence à 180 ^{0}C, elle reste lente jusqu'à 550^{0}C et devient explosive au-delà de cette température.

Au-dessous de 550 ^{0}C, la réaction se produit par chaînes non ramifiées, mécanisme pour lequel Haber a proposé le schéma suivant :

$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$ Réaction d'initiation

$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H^*$ Réactions de propagation sans ramification

$H^* + O_2 + H_2 \rightarrow H_2O + OH$

À partir de 550 ^{0}C, la combustion devient explosive par suite à la formation d'atomes d'hydrogène :

$H^* + O_2 + H_2 \rightarrow 2OH + H$ (réaction qui peut devenir ramifiée).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En présence d'un catalyseur, tel que noir du platine, la réaction se produit à température normale et la chaleur est suffisante pour faire exploser le reste du mélange.

- Action sur les autres éléments

L'hydrogène réagit avec le soufre et le sélénium (à partir de 250 ^{0}C), avec le tellure (à 400 ^{0}C), en formant les hydrures correspondants :

$H_2 + S = H_2S$

La réaction avec l'azote est réversible et exothermique et a lieu en présence d'un catalyseur et sous une pression de 200 atm :

$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

Le carbone forme avec l'hydrogène, en arc électrique, de l'acétylène :

$H_2 + 2C = C_2H_2$

L'action de l'hydrogène sur les métaux conduit à une grande variété d'hydrures.

- Réduction des oxydes métalliques et des sels

L'hydrogène peut réduire un certain nombre d'oxydes, chlorures ou sulfures métalliques. Ainsi, les oxydes des métaux nobles (Ag, Pd, Pt) sont réduits à l'état métallique, même à froid, tandis que ceux de Cu, Pb, Cd, sont réduits à chaud :

$Ag_2O + H_2 = 2Ag + H_2O$

$CuO + H_2 = Cu + H_2O$

Les oxydes supérieurs sont réduits à oxydes inférieurs:

$MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$

$V_2O_5 + H_2 = 2VO_2 + H_2O$

Beaucoup de sels métalliques (chlorures, nitrates, sulfates) sont réduits à métal :

$2AgNO_3 + H_2 = 2Ag + 2HNO_3$

Utilisations

L'hydrogène joue un rôle important dans l'industrie. Il est utilisé surtout dans les domaines suivants :

-l'industrie chimique et pétrochimique (synthèse d'ammoniac, de méthanol, de colorants, d'eau oxygénée) ;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-l'industrie verrière ;

-électronique (puces d'ordinateurs) ;

-alimentaire (corps gras insaturés) ;

-en métallurgie ;

-dans la production des carburants à faible teneur en soufre.

La production d'ammoniac représente actuellement près de 50% de la consommation d'hydrogène.

L'hydrogène est utilisé aussi comme source d'énergie pour les fusées.

2.1. HYDRURES

Les combinaisons binaires de l'hydrogène avec divers éléments sont appelés hydrures. L'étude de leur structure et de leurs propriétés a permis de les classés en trois grandes catégories :

1. Hydrures ioniques ;
2. Hydrures moléculaires ;
3. Hydrures d'insertion.

Les hydrures ioniques sont formés avec les éléments les plus électropositifs des 1^e et 2^e groupes, sauf le béryllium et le magnésium. Les éléments non-métalliques, les métaux du 13^e et du 14^e groupes et le Be et le Mg forment des hydrures moléculaires. Avec les métaux de transition l'hydrogène donne des composés d'insertion, aux propriétés essentiellement métalliques.

Cette caractérisation n'est pas du tout rigoureuse, les diverses classes tendent à s'interpénétrer et seulement les termes extrêmes sont nettement caractérisés.

Le facteur déterminant pour le type de l'hydrure semble être l'électronégativité de l'élément qui se combine avec l'hydrogène. Ainsi, en tenant compte de l'électronégativité, on retrouve les trois classes d'hydrures :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-si l'électronégativité de l'élément est environ 1, l'hydrure a un caractère ionique (les métaux alcalins et alcalino-terreux, sauf Be et Mg);

-si l'électronégativité de l'élément est supérieure à 1,6, la liaison présente un caractère covalent et l'hydrure est moléculaire (les éléments du 13^e jusqu'à 14^e groupes, le Be et le Mg) ;

-pour des valeurs intermédiaires de l'électronégativité, les hydrures sont de type métallique.

Préparation des hydrures

Les méthodes de préparation des hydrures dépendent de leur stabilité thermodynamique. La préparation par synthèse directe est possible à condition que la variation de l'enthalpie libre pour cette réaction soit inférieure à zéro :

$$\Delta G \leq 0 ; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

L'effet de l'entropie est négligeable pour les hydrures volatils où les produits sont gazeux. La contribution de l'entropie est relativement faible même pour les hydrures métalliques, bien qu'ils soient solides, car les atomes d'hydrogène sont situés un peu au hasard dans ces structures. Seulement pour les hydrures ioniques la variation de l'entropie a une contribution d'environ 10 kcal à 298 K à l'énergie libre.

La conclusion est que la variation de l'enthalpie, ΔH, représente le facteur décidant si l'hydrure peut se préparer ou non par synthèse directe. La figure 1 indique la variation de la chaleur de formation (en kcal par mole·g d'hydrogène) d'un certain nombre d'hydrures.

Les hydrures qui ont des valeurs négatives de la chaleur de formation (hydrures exothermiques, situés au-dessus de la ligne pointillée inférieure) peuvent être obtenus par la réaction directe. Les autres, endothermiques, nécessitent, pour obtention, un apport d'énergie libre.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ "CAROL I" BUCUREȘTI
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

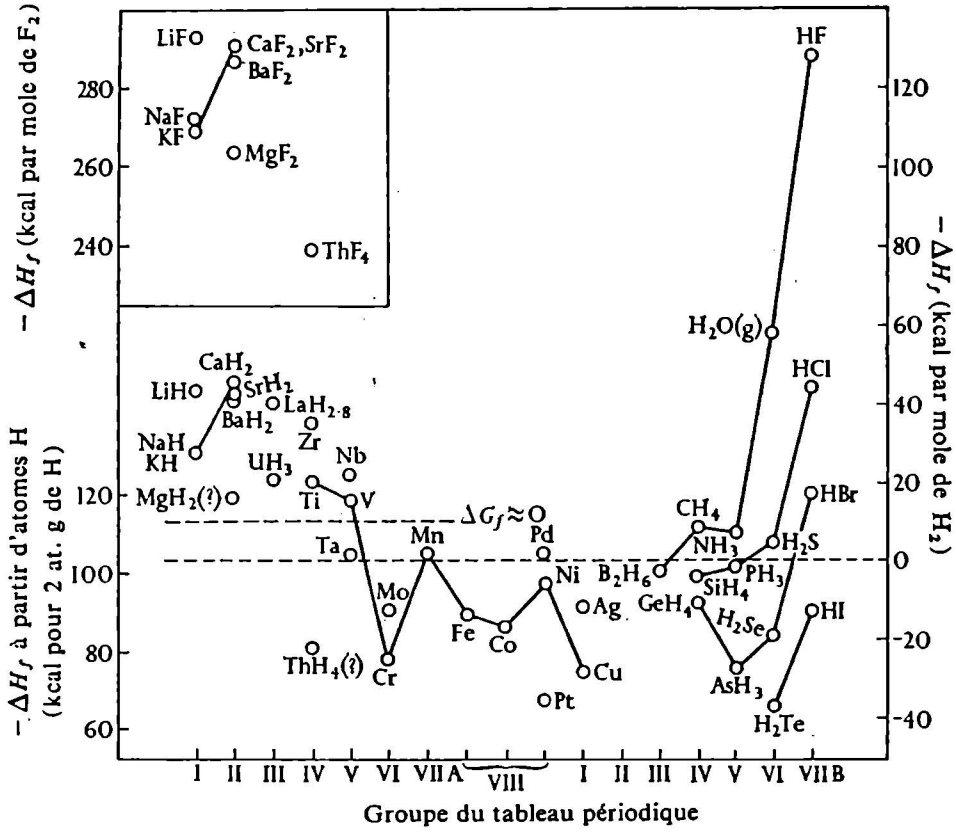


Figure 1. Chaleurs de formation des hydrures

1. Préparation des hydrures exothermiques

La plupart des hydrures sont, de point de vue thermodynamique, exothermiques. Ceux-ci sont formés par les métaux les plus électropositifs, les non-métaux les plus électronégatifs et quelques métaux de transition. Tous ces hydrures s'obtiennent par synthèse directe.

Les *hydrures salins* peuvent être obtenus par combinaison directe, à diverses températures : entre 150-300 ^{0}C pour les métaux alcalino-terreux, à 300-400 ^{0}C pour le sodium et le potassium et à 600 ^{0}C pour le lithium. Cependant vitesse de réaction et stabilité s'équilibrent souvent. Ainsi NaH commence à se décomposer au-dessus de 400 ^{0}C et sa préparation industrielle est réalisée à 300 ^{0}C, sous une pression de l'hydrogène

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de 50-100 atm. La vitesse de réaction est nettement influencée par l'état de la surface solide et on peut souvent l'accroître par addition de réactif agissant en surface, ou par dispersion de métal dans un hydrocarbure liquide.

Les hydrures de type métallique se forment par chauffage modéré d'un métal de transition convenable, en présence d'hydrogène. La stabilité de ces hydrures tend à décroître de façon irrégulière le long de la première série de transition, elle semblerait plus forte dans la deuxième série et moindre dans la troisième, ce qui peut être lié aux distances interatomiques. Le facteur important reste cependant la structure électronique du métal. Si les chaleurs de formation des hydrures sont faibles, comparées à l'hydrogène moléculaire, la raison en est uniquement l'importance de la liaison dans ce dernier. Par contre, si on rapporte ces chaleurs de formation aux atomes de métal et d'hydrogène (figure 1, l'échelle de l'ordonnée gauche), on voit mieux la grandeur réelle des forces qui retiennent les atomes d'hydrogène dans le réseau.

On observe aussi la formation d'hydrures à l'électrolyse d'une solution aqueuse, quand on utilise des métaux de transition comme cathodes.

La stabilité des *hydrures moléculaires* croît régulièrement dans chaque période, avec l'augmentation de l'électronégativité. De même, sa décroissance le long des groupes peut être liée à la variation analogue de l'électronégativité, mais plus probablement elle résulte du faible recouvrement d'orbitales de dimensions différentes. Par exemple, dans les deux séries : C, S, I et B, As, Te, les électronégativités sont semblables, mais les hydrures correspondants manifestent un caractère endothermique croissant. Les hydrures moléculaires exothermiques sont tous obtenus par synthèse directe. Ainsi, l'hydrogène se combine de façon explosive avec le fluor à basse température, même à l'obscurité, et avec l'oxygène à température élevée. Ses réactions avec le chlore et le brome sont des exemples classiques de la cinétique des réactions entre les gaz. La réaction de l'hydrogène avec l'azote, réversible, est industriellement très importante dans le procédé de Haber, car l'ammoniac est l'un des produits chimiques les plus utilisés.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Préparation des hydrures endothermiques

Les hydrures endothermiques ne peuvent être obtenus par interaction directe des éléments que si on y apporte d'énergie. Cet apport vient d'une autre réaction chimique qui dégage de l'énergie libre suffisante. Les deux réactions doivent être intimement liées et réalisées à basse température. Exemples :

-Les hydrures de P, As, Sb s'obtiennent par action de l'hydrogène naissant sur des composés solubles de l'élément.

-Le silane (SiH_4) est obtenu par l'action de l'eau sur le siliciure de magnésium, tandis que les autres hydrures du groupe 14 sont obtenus par action des acides sur des alliages Mg-Sn, Mg-Pb. Dans tous ces cas l'hydrogène est d'abord combiné avec un élément électronégatif, tel oxygène ou chlore, alors que l'élément constituant l'hydrure est lié, faiblement ou fortement, avec un élément électropositif.

-Les hydrures de B, Ga, In, Ge, Sn se forment par action de LiH ou $LiAlH_4$ sur les halogénures correspondants. En ce cas, l'hydrogène est d'abord combiné avec un élément électropositif et l'élément constituant l'hydrure est lié à un élément électronégatif :

$6LiH + BCl_3 = B_2H_6 + 6LiCl$

-Les hydrures de Be, Mg, Zn, Cd sont obtenus à partir des composés organo-métalliques :

$Zn(CH_3)_2 + 2LiAlH_4 = ZnH_2 + 2Li[AlH_3CH_3]$

$(Me_3C)_2Be \rightarrow BeH_2 + 2Me_2C{=}CH_2$

$(C_2H_5)_2Mg \rightarrow MgH_2 + 2C_2H_4$

Structures et propriétés physiques des hydrures

Les hydrures salins possèdent des réseaux typiquement ioniques, où les ions métalliques forment des arrangements cubiques à faces centrées et les ions H^- occupent, dans les hydrures des métaux alcalins, les vides octaédriques.

L'hydrogène est un atome très petit ; son rayon covalent (0,30 Å) est nettement inférieur à celui de tout autre atome et le proton a un rayon presque infiniment petit, de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

l'ordre à 10^{-5} Å. À l'état d'anion il est légèrement plus gros et son rayon effectif est de l'ordre à 1,47 Å, alors que le rayon de l'anion fluorure est égal à 1,36 Å. Par conséquence, les structures et donc les énergies réticulaires des hydrures salins ressemblent à celles des fluorures. De fait, on observe une ressemblance en ce qui concerne les chaleurs de formation des hydrures salins et des fluorures correspondants. Cependant, les fluorures ont des valeurs numériques supérieures, car la réaction :

$$2e^- + F_2 \rightarrow 2F^-$$

est exothermique et dégage 129 kcal/mol, alors que la réaction :

$$2e^- + H_2 \rightarrow 2H^-$$

est endothermique et absorbe 70 kcal/mol.

Une différence importante entre les hydrures ioniques et les fluorures correspondants est que l'anion hydrure est fortement polarisé et l'asymétrie du nuage électronique provoque l'apparition d'un caractère covalent accentué même dans les hydrures ioniques typiques.

Les hydrures métalliques peuvent être considérés des systèmes obtenus en faisant absorber de l'hydrogène à saturation par les éléments métalliques de transition.

Pour expliquer les propriétés des hydrures métalliques, on a suggéré trois modèles : le modèle interstitiel, celui du proton et celui de l'anion hydrure.

Le premier modèle, le plus fréquent, admet que l'hydrogène est présent à l'état atomique dans les lacunes interstitielles du réseau métallique. La petitesse de l'atome d'hydrogène explique les variations très faibles du volume atomique du métal par suite à la fixation de l'hydrogène.

Le second modèle rend compte de la diffusion rapide de l'hydrogène dans les métaux et la brusque disparition du magnétisme du palladium hydrogéné.

Le modèle de l'anion est le plus employé pour calculer les énergies réticulaires, où l'on arrive à des résultats convenables.

Quelque soit l'état de l'hydrogène dans les hydrures métalliques, toutes les observations montrent qu'ils ne présentent pas de stoechiométrie bien définie. Leur composition varie avec la température et la pression d'hydrogène et leurs propriétés le

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

font aussi. Par exemple, l'hydrure de palladium se comporte comme conducteur métallique au-dessous de la composition $PdH_{0,5}$ et comme semi-conducteur au-dessus.

Dans la classe des **hydrures moléculaires** on distingue les hydrures volatils des éléments des groupes 14, 15, 16 et 17, les hydrures du 13^e groupe et ceux de Be et Mg (déficients en électrons) et les hydrures des métaux des groupes 11 et 12.

Dans les hydrures volatils chaque atome d'hydrogène est lié à un seul atome et forme une liaison simple avec chaque orbitale *p* moitié pleine de l'autre élément. L'hydrogène ne provoque jamais une dilatation de l'octet de l'élément auquel il se combine. Ainsi, à PCl_3 correspond PH_3, mais il n'existe pas d'hydrure correspondant à PCl_5. L'hydrogène ne forme jamais plus d'une liaison à deux électrons : on connaît HCl et ICl, mais aucun hydrure correspondant à ICl_3.

Les hydrures volatils fortement polaires (HF, H_2O, NH_3) présentent des anomalies des propriétés physiques par suite de l'association par liaisons hydrogène intermoléculaires.

Les hydrures du 13^e groupe sont appelés « déficients en électrons », car ils disposent plus d'orbitales que d'électrons pour les occuper. Depuis longtemps, leurs structures, spécialement celle du B_2H_6, sont d'un grand intérêt théorique. Des hydrures métalliques et apparentés sont également déficients en électrons et adoptent alors des structures où chaque hydrogène a un nombre élevé de proche voisins (4) avec lesquels il ne peut pas former de liaisons simples par doublets électroniques. On considère que les électrons se situent dans des orbitales moléculaires polycentriques qui engloberaient tous les atomes concernés. Cette tendance de former des orbitales multicentres peut s'appliquer aux hydrures du groupe 13. Le bore et le gallium forment des dimères (Voir « Liaisons σ délocalisées »). L'aluminium et l'indium forment des hydrures qui ne sont pas volatils, ni solubles et doivent être considérés comme de hauts polymères, $(AlH_3)_x$ et $(InH_3)_x$, mais qui renferment des types analogues de liaisons. L'hydrure de gallium, Ga_2H_6, ressemble beaucoup aux borohydrures ; c'est un liquide incolore qui se décompose au chauffage en hydrogène et gallium. Les hydrures : BeH_2 (solide blanc, non volatil), MgH_2, ZnH_2, CdH_2, sont aussi polymérisés.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Propriétés chimiques des hydrures

- Caractère réducteur des hydrures

Tous les hydrures, sauf HF et H_2O, réagissent avec l'oxygène atmosphérique :

$2LiH + O_2 = 2LiOH$

$SiH_4 + O_2 = SiO_2 + 2H_2O$

La grande affinité pour l'oxygène et pour les autres éléments très électronégatifs explique le caractère réducteur des hydrures. Les plus réducteurs sont les hydrures salins, puisqu'ils sont formés de deux éléments très réducteurs. Ainsi, ils réduisent CO_2 en formiate, les sulfates en sulfures, SO_2 et les sulfites en dithionites, les oxydes d'azote en ammoniac :

$LiH + CO_2 = LiCOOH$

$4LiH + Na_2SO_4 = Na_2S + 4LiOH$

$2NaH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2$

$5LiH + 2NO + 3H_2O = 2NH_3 + 5LiOH$

Le pouvoir réducteur croît à l'intérieur de chaque groupe : HI est très réducteur alors que HF ne l'est pas.

Les hydrures ioniques réduisent l'eau avec dégagement d'hydrogène :

$CaH_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$

Au point de vue thermodynamique, de nombreux autres hydrures peuvent également attaquer l'eau, libérant l'hydrogène et l'oxyde de l'élément :

$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$

- Décomposition des hydrures

La plupart des hydrures se décomposent en leurs éléments par chauffage. Sur cette base on utilise LiH ou CaH_2 pour le stockage et pour le transport de l'hydrogène.

La décomposition des hydrures du bore est utilisée soit pour déterminer leurs formules, soit pour enrober les métaux d'un film de bore, qui les rend très durs et résistants à l'oxydation et à la corrosion.

Par décomposition du silane on obtient du silicium pur, utilisé pour l'électronique de l'état solide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Propriétés acido-basiques des hydrures

Les hydrures des éléments les plus électronégatifs ont un comportement acide, mais la force des acides ne suit pas les valeurs des électronégativités. Voici deux séries d'acides classées par ordre d'acidité croissante :

$HF < HCl < HBr < HI$ et $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$

Les variations sont opposées à celles de la polarité des liaisons.

Les hydrures volatils peuvent aussi agir comme bases sous l'influence de deux facteurs : d'une part, l'aptitude de l'hydrure à absorber la charge positive fournie par le proton, et c'est pourquoi la force basique suit l'ordre : $NH_3 > H_2O > HF$; d'autre part, la force de la liaison nouvelle contractée avec l'hydrogène, et c'est pourquoi la basicité varie en ordre : $NH_3 > PH_3$, $H_2O > H_2S$.

Hydrures mixtes

On distingue deux types d'hydrures mixtes : ceux où seul l'ion H^- agit comme ligand et d'autres où outre l'anion hydrure il y a d'autres ligands présents.

Du premier type on connaît les hydrures des éléments B, Al, Ga, ayant la formule : $M^I[BH_4]$ – hydruroboranat, $M^I[AlH_4]$ – hydruroalanat et $M^I[GaH_4]$ – hydrurogalat.

Le deuxième type d'hydrures sont formés par les métaux de transition. Par exemple : $CoH(CO)_4$, $IrHCl_2(CO)(PR_3)_3$ (R = radical aryle ou alkyle).

Ces hydrures sont obtenus par des méthodes spéciales :

$4LiH + AlCl_3 = Li[AlH_4] + 3LiCl$

$LiH + Al + 3/2H_2 = Li[AlH_4]$

$BeX_2 + 2Na[AlH_4] = Be[(AlH_4)_2] + 2NaX$

$BCl_3 + 4LiH = Li[BH_4] + 3LiCl$

Ces hydrures sont utilisés comme réducteurs surtout en chimie organique. Des deux hydrures mixtes, $Na[BH_4]$ et $Li[AlH_4]$, le second a une réactivité plus grande et une sélectivité plus faible dans les réactions organiques. Cela tient aux liaisons Al-H plus polaires que B-H et à l'aptitude plus grande de l'aluminium à agir comme donneur. Ces hydrures réduisent les cétones, mais $Na[BH_4]$ ne réduit pas les esters.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. LE 18^{e} GROUPE
(GAZ RARES)

On désigne sous le nom de gaz rares ou gaz inertes (nobles) les six éléments suivants : **l'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon et le radon.**

Le terme « inerte » est inapplicable au groupe entier, parce qu'au moins les trois derniers membres de la famille ne sont pas inertes. Le terme « gaz nobles », utilisé en anglais, indique une répugnance à réagir plutôt qu'une absence de réaction et on peut faire un parallèle avec l'usage de ce terme pour décrire la chimie de certains métaux comme l'or et le platine.

La découverte des gaz rares

L'observation d'une raie nouvelle dans le spectre de la lumière solaire a conduit dès 1828 les chercheurs à supposer l'existence d'un élément inconnu dans l'atmosphère du soleil. En étudiant la lumière émise par les protubérances du soleil, au cours de l'éclipse de 1868, J.Janssen a observé une raie jaune nouvelle D_3, voisine des lignes D_1 et D_2 du sodium. Après d'autres observations, G.Rayet (1869) a supposé que cette nouvelle ligne appartient à un nouvel élément, pour lequel Ed.Frankland et J.N.Lockyer ont proposé le nom **hélium** (elios = soleil). J.W.Rayleigh et W.Ramsay l'ont isolé, pour la première fois, par chauffage d'un minéral, la clévéite (1889).

L'existence d'un élément inerte dans l'air atmosphérique a été soupçonné par H.Cavendish qui, en 1785, a soumis aux décharges électriques un mélange d'air et d'oxygène, en contact avec une solution de NaOH. En ces conditions, l'azote et l'oxygène se combinent en formant de NO, puis NO_2, qui, en présence de NaOH forme des nitrites et des nitrates. Après l'élimination de l'excès d'oxygène à l'aide de polysulfure de potassium, il obtint un résidu inabsorbable, égal à 1/120 du volume de l'air initial. Sa découverte n'a pas été valorisée plus de 100 ans.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C'est seulement en 1892 que lord Rayleigh a remarqué une différence entre la densité de « l'azote chimique » et celle de « l'azote atmosphérique ». Le premier était obtenu par extraction chimique de l'azote à partir de divers oxydes d'azote, de l'ammoniac ou d'autres produits. Le second était obtenu en enlevant de l'air l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Les valeurs déterminées pour la densité étaient : $1{,}2572 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3 pour « l'azote atmosphérique » et $1{,}2506 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3 pour « l'azote chimique », dans les mêmes conditions. Rayleigh et Ramsay s'étaient aperçus que la différence était chimiquement significative et l'ont attribuée à l'existence d'un gaz lourd dans l'air. Rayleigh a éliminé l'azote de l'air par la méthode de Cavendish et Ramsay, en utilisant le magnésium chauffé au rouge. En 1894 ils ont annoncé l'existence dans l'air d'un gaz inerte, appelé **argon**.

Ramsay a supposé que ces deux éléments, l'hélium et l'argon, font partie d'une nouvelle famille et les a insérer dans le tableau périodique entre la famille des halogènes et celle des métaux alcalins.

Rayleigh et Ramsay ont réussi à isoler dans l'air atmosphérique les autres gaz rares, sauf le radon, et à montrer qu'ils sont inertes vis-à-vis de tous les réactifs courants. Leurs noms viennent du grec : **krypton** (kriptos = caché) ; **xénon** (xenos = étranger) ; **néon** (neos = nouveau). Rayleigh et Ramsay ont aussi établi l'identité des particules alpha et de l'hélium ionisé.

Tous ces éléments ont divers isotopes, particulièrement nombreux pour le krypton et le xénon : 21, respectivement 22.

État naturel

Les gaz rares sont des constituants normaux de l'air, leurs concentrations allant de 10^{-6} (xénon) jusqu'à 0,932% en volume (argon). Ils se retrouvent par dissolution dans les eaux des mers et des océans, des rivières et aussi dans l'eau de pluie. Comme l'argon est plus soluble dans l'eau que l'azote, le rapport Ar/N_2 y est plus élevé que dans l'air.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'hélium se trouve aussi dans les gaz naturels, où se forme à la suite des désintégrations radioactives. Quelques minerais : la clévéite, le monazite, le thorianite, contiennent de l'hélium. À côté de l'hydrogène, l'hélium est un constituant de la chromosphère et des étoiles chaudes.

Le krypton et le xénon ont été mis en évidence dans les produits de fission de l'uranium 235.

Dans la croûte terrestre, tous ces éléments sont million fois moins abondants que les éléments voisins, d'où le nom de *gaz rares*.

Propriétés physiques

Les premiers cinq gaz rares sont stables, tandis que le radon, résulté du processus de désintégration du radium, se désintègre à son tour en radium A ($t_{1/2}$ = 3,85 jours). Les gaz rares sont incolores et insipides ; seul le radon présente une couleur bleue, à cause de sa luminescence.

Le tableau 4 contient les constantes physiques les plus importantes des éléments du 18^{e} groupe.

Tableau 4. Constantes physiques des gaz rares

Propriété	**He**	**Ne**	**Ar**	**Kr**	**Xe**	**Rn**
Numéro atomique	2	10	18	36	54	86
Masse atomique	4,002	20,179	39,946	83,80	131,30	222
Point de fusion (^{0}C)	-272,1 (25 atm)	-248,49	-189,15	-156,5	-111,4	-120 ?
Point d'ébullition (^{0}C)	-268,78	-245,83	-185,75	-153	-107	-63
Rayon atomique, Van der Waals (Å)	1,50	1,60	1,90	2,00	2,20	-
Énergie de première ionisation (kJ/mol)	2372,3	2080,6	1520,5	1350,7	1170,4	1037,0
eV/atome	24,58	21,56	15,75	13,99	12,12	10,74
Rapport des chaleurs spécifiques, C_p/C_v	1,66	1,64	1,68	1,69	1,67	-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le rapport des chaleurs spécifiques montre que ces gaz sont monoatomiques.

Les points de fusion et d'ébullition sont très bas. Ceci provient du fait que les électrons périphériques forment des ensembles très stables qui ne peuvent subir que de faibles perturbations, entraînant de très légère diminution d'énergie. De plus, une faible agitation thermique suffit-elle à provoquer la fusion du solide ou la vaporisation du liquide, car la cohésion interatomique est due à des forces de London, très faibles. L'hélium est la substance avec le plus bas point d'ébullition connu. Il est aussi le seul élément qui ne se solidifie qu'à pression élevée (~25 atm). À mesure que la masse atomique croît, les points de fusion et d'ébullition des gaz rares s'élèvent.

L'hélium à l'état liquide existe sous deux formes : hélium I et hélium II. Hélium I n'existe qu'au-dessus de 2,17 K et hélium II au-dessous de cette température (figure 2).

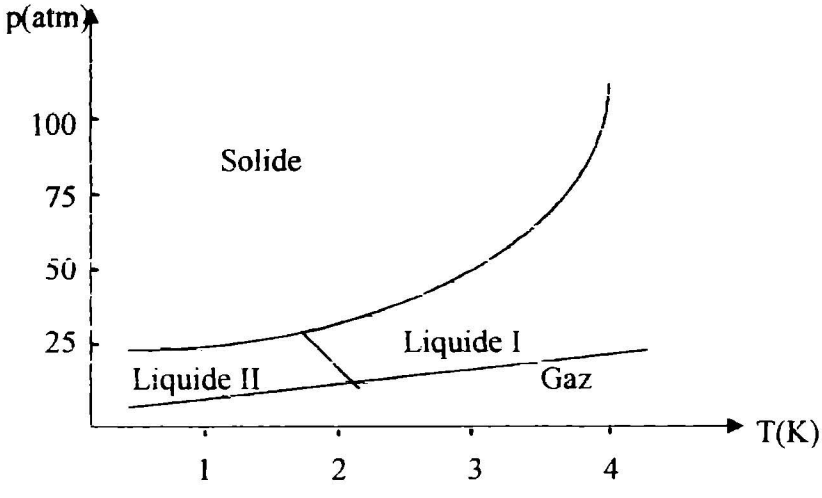


Figure 2. Diagramme de phases de l'hélium

La transformation de la forme I en forme II s'accompagne d'anomalies de la variation de la capacité thermique et d'autres propriétés. L'hélium II se caractérise par un ensemble de propriétés extraordinaires : il est superfluide, sa viscosité étant 10^4 fois

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

plus faible que celle de l'hydrogène gazeux ; sa conductibilité thermique est $3 \cdot 10^6$ fois plus grande que celle de l'hélium I et sa conductibilité électrique, 200 fois plus grande que celle du cuivre à température ordinaire. Ces remarquables propriétés peuvent s'interpréter du fait que les faibles forces d'interaction atomique font que l'hélium reste encore liquide à des températures tellement basses que les distances interatomiques sont comparables à la longueur d'onde de de Broglie. Dans ces conditions l'hélium II se comporte comme un liquide quantique dont le comportement est tout autre que celui des liquides ordinaires.

Les gaz rares sont solubles dans l'eau et dans les liquides organiques (sauf l'hélium). On a constaté que la solubilité des gaz rares dans les liquides organiques croît avec la température, tandis que dans l'eau, au contraire, elle diminue quand la température s'élève. Ce fait doit tenir au caractère du liquide fortement associé que présente l'eau à basse température et à sa tendance à former des hydrates cristallins avec les gaz rares plus lourds.

Séparation des gaz rares

Actuellement, les gaz rares se séparent uniquement par distillation fractionnée de l'air liquide. L'air se liquéfie à -186 ^{0}C, sous pression normale, température intermédiaire entre celle de liquéfaction de l'azote (-195 ^{0}C) et celle de l'oxygène (-183 ^{0}C). En refroidissant l'air à -186 ^{0}C, on sépare deux fractions (voir les points d'ébullition des gaz rares compris dans le tableau 4) :

I - la fraction volatile, contenant He, Ne, N_2, H_2 et Ar.

II – la fraction liquide, contenant O_2, Ar, Kr et Xe.

L'argon accompagne en même temps l'oxygène et l'azote.

La fraction volatile I est ensuite refroidie à la température de l'azote liquide (-195 ^{0}C). On sépare ainsi l'azote et l'argon (liquides) de l'hélium, néon et hydrogène qui restent à l'état gazeux. La séparation de l'argon d'azote peut se faire en éliminant le dernier par voie chimique (à l'aide du magnésium chauffé au rouge).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'hydrogène est absorbé en palladium chauffé ; l'hélium et le néon sont séparés par absorption sélective sur le charbon actif.

La fraction liquide II est soumise à une nouvelle séparation. À la température de l'oxygène liquide l'argon passe à l'état gazeux, tandis que le résidu de la distillation contient de l'oxygène avec 0,1% du krypton et du xénon. Après l'élimination de l'oxygène par voie chimique (avec du cuivre au rouge ou avec du phosphore), le krypton et le xénon sont séparés par absorption sélective par gel de silice.

Parce que la concentration de l'hélium dans l'air est très faible et son point d'ébullition très bas, on préfère de le séparer des gaz naturels. Ceux-ci contiennent approximativement 1% He, le reste étant formé de l'N_2, CH_4, CO_2, hydrocarbures lourds et de la vapeur d'eau. À la liquéfaction, l'hélium reste à l'état gazeux et il est purifié par absorption sur le charbon actif.

Propriétés chimiques

Les gaz rares forment une famille homogène, caractérisée par une grande inertie chimique. Cela s'explique par l'existence d'une couche électronique extérieure complètement occupée, de 2 électrons pour He et de 8 électrons pour les autres éléments. Les potentiels d'ionisation des gaz rares sont très élevés et, en outre, ils ont des affinités électroniques négligeables.

Cette « inertie chimique » n'est pas du tout totale, tenant compte du nombre assez grand de composés préparés à partir de 1962, surtout pour les gaz lourds.

Les premiers « composés » moléculaires ont été obtenus en 1896 par Villard. Il s'agit des hydrates des gaz rares lourds (Ar, Kr, Xe), ayant la formule approximative : $Gaz \cdot 6H_2O$. Ces composés sont des **clathrates** où les atomes de gaz rare occupent la plupart des cavités du réseau cristallin de la glace. D'autres clathrates ont été obtenus avec le phénol et β-hydroquinone. Si on refroidit une solution aqueuse d'hydroquinone sous une pression de plusieurs atmosphères d'un gaz rare (X = Ar, Kr, Xe), on obtient un solide cristallin de composition approximative : $[C_6H_4(OH)_2]_3X$. Ces clathrates sont

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

assez importants car ils fournissent une source solide et stable pour les gaz rares. On a aussi utilisé les clathrates pour effectuer des séparations des gaz rares, car ils présentent une certaine sélectivité.

Un autre groupe de composés de gaz rares est constitué par les **ions moléculaires**. On a prouvé par spectroscopie l'existence d'espèces comme HeH^+ et ArH^+ dans des mélanges d'hydrogène et de gaz rare qu'on a fait passer dans des tubes à décharge. De telles réactions peuvent se produire entre deux atomes de gaz rare si on fournit l'énergie nécessaire pour arracher un électron ; on a obtenu ainsi de composés du type : He_2^+, Kr_2^+, $NeXe^+$.

Certains métaux, tel que le palladium, arrivent à absorber les gaz rares. Mais par décharges électriques, en utilisant des électrodes de Fe, Pd ou Pt, on a obtenu des composés définis de l'hélium avec les métaux : Pt_3He, FeHe, PdHe.

Composés stables et isolables des gaz rares

Au début des années 1960, Neil Bartlett était en train d'étudier les propriétés de l'hexafluorure de platine, un oxydant très puissant. Il a constaté qu'en mélangeant de l'O_2 avec de l'hexafluorure de platine, on peut arracher un électron de la molécule d'oxygène et isoler un composé :

$$O_2 + PtF_6 = O_2^+[PtF_6]^-$$

Bartlett s'est aperçu que l'énergie de première ionisation de l'O_2 (1180kJ/mol) est presque égale à celle du Xe (1170 kJ/mol). De plus, le cation dioxygène a la taille très approchée de celle de l'ion Xe^+ et, par conséquent, les énergies réticulaires des composés correspondants doivent être similaires. Sur cette base, il a mélangé du xénon et de l'hexafluorure de platine, en obtenant immédiatement un solide jaune, pour lequel il a proposé la formule : $Xe^+[PtF_6]^-$.

Peu temps après cette découverte, on a obtenu divers autres composés isolables du xénon et du krypton. Les fluorures sont obtenus par voie directe, en conditions spéciales d'activation. Comme ces composés se sont avérer suffisamment stables, il ont servi de point de départ pour la préparation de toute une série de composés tels que les

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

oxofluorures, les oxydes, les fluorocomplexes cathioniques et anioniques, les acides et les sels de ces acides.

Composés chimiques du krypton

Difluorure de krypton, KrF_2

On l'obtient par l'irradiation d'un mélange de krypton et de fluor à -150 ^{0}C avec un faisceau d'électrons ou bien en refroidissant sur une fenêtre de CsI à -253 ^{0}C un mélange de F_2 : Kr : Ar = 1 : 70 : 200. Ce fluorure se présente sous forme de cristaux incolores, décomposables à 0 ^{0}C ou par Hg :

$KrF_2 + Hg = Kr + HgCl_2$

Tétrafluorure de krypton, KrF_4

Par décharges électriques dans un mélange Kr : F_2 = 1 : 20, à –200 ^{0}C et sous pression réduite (7-12 mmHg), on obtient des cristaux jaunes de KrF_4 qui se décompose à 60 ^{0}C :

$KrF_4 = Kr + 2F_2$

Acide kryptique, $KrO_3 \cdot nH_2O$

Il résulte probablement par l'hydrolyse de KrF_4. Si l'hydrolyse s'effectue en présence de $Ba(OH)_2$, on obtient, en faible rendement, le kryptat de baryum, $BaKrO_4$, qu'on met en évidence par la réaction :

$BaKrO_4 + 6KI + 8HCl = BaCl_2 + 3I_2 + Kr + 6KCl + 4H_2O$

Fluorures complexes

Par la réaction du KrF_2 avec divers fluorures tels que AsF_5, SbF_5 on obtient $KrF^+AsF_6^-$, $KrF^+SbF_6^-$, qui sont des composés ioniques.

Composés chimiques du xénon

Le xénon forme plusieurs composés que le krypton et plus stables. Le tableau 5 comprend les composés connus du xénon, groupés d'après l'état d'oxydation du gaz rare .

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau 5. Composés du xénon

État d'oxydation	Composé	Propriétés
II	XeF_2	Cristaux incolores, p.f. = 129 ^{0}C
	$XeF^+AsF_6^-$, $XeF^+SbF_6^-$	Solides incolores
IV	XeF_4	Cristaux incolores, p.f. = 114 ^{0}C
	$XeOF_2$	Solide incolore, instable
	$M^+[XeF_5]^-$	Solide incolore, instable
VI	XeF_6	Cristaux incolores, p.f. = 50 ^{0}C
	XeO_2F_2	Instable
	$XeOF_4$	Liquide incolore
	XeO_6^{6-}	Sels instables
	XeO_3	Cristaux incolores ; explosif
	$Cs^+[XeF_7]^-$, $2Cs^+[XeF_8]^{2-}$	Solides jaunes
VIII	XeF_8	Gaz jaune
	XeO_4	Gaz incolore, explosif
	XeO_6^{4-}	Sels incolores

Fluorures du xénon

En mélangeant du xénon et du fluor et en activant la composition par des moyens thermiques ou photochimiques, on obtient des fluorures :

$Xe + F_2 = XeF_2$

$Xe + 2F_2 = XeF_4$

$Xe + 3F_2 = XeF_6$

Toutes ces synthèses se réalisent en faisant passer le mélange réactionnel par un tube en nickel, à 400 ^{0}C et ensuite en refroidissant les produits. La difficulté principale vient de la séparation des produits obtenus, parce que tous les trois fluorures ont tendance à se former. On peut obtenir le difluorure de xénon en le séparant rapidement avant qu'il puisse continuer à réagir, ou bien en conservant un rapport Xe/F_2 élevé. L'hexafluorure est favorisé par un grand excès de fluor et l'on peut préparer à un bon

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rendement en utilisant un filament de nickel chauffé à 700-800^{0}C. Le composé le plus difficile à préparer est le tétrafluorure de xénon, car même dans des conditions thermiques idéales pour sa formation, il se forme en même temps XeF_2 et XeF_6. L'utilisation du difluorure de dioxygène à basse température fournit XeF_4 très pur avec des rendements élevés :

$$Xe + 2O_2F_2 = XeF_4 + 2O_2$$

Propriétés chimiques des fluorures

1. La réaction d'hydrolyse. Les fluorures du xénon hydrolysent d'autant plus facile que le contenu en fluor est plus grand. XeF_2 donne des solutions stables en eau à 0 ^{0}C, mais hydrolyse à chaud, tandis que XeF_4 et XeF_6 hydrolysent rapidement, même à froid, les réactions étant compliquées :

$$XeF_2 + H_2O = Xe + 2HF + 1/2O_2$$

$$XeF_4 + 2H_2O = Xe + 4HF + O_2$$

$$2XeF_4 + 4H_2O = XeO_3 + Xe + 8HF + 1/2O_2$$

$$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF$$

$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$$

$$XeF_6 + 6H_2O = Xe(OH)_6 + 6HF$$

2. Propriétés oxydantes. Les fluorures du xénon sont des oxydants très énergiques agissant aussi comme agents de fluoration :

$$XeF_2 + H_2 = Xe + 2HF$$

$$XeF_2 + 2HCl = Cl_2 + Xe + 2HF$$

$$XeF_4 + 2SF_4 = 2SF_6 + Xe$$

$$XeF_4 + 2Hg = Xe + 2HgF_2$$

3.Formation des fluorocomplexes. On distingue deux types de réactions pouvant à conduire à la formation des fluorocomplexes : réactions avec accepteurs d'anions fluorure (a) et réactions avec donneurs d'anions fluorure (b).

(a) XeF_2 est donneur de F^- et réagit avec des pentafluorures des métaux de transition ou de P, As et Sb :

$$XeF_2 + MF_5 = [XeF]^+[MF_6]^-$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$XeF_2 + 2MF_5 = [XeF]^+[M_2F_{11}]^-$

$2XeF_2 + MF_5 = [Xe_2F_3]^+[MF_6]^-$

XeF_4 forme des composés analogues, mais seulement avec SbF_5 et TaF_5.

(b) XeF_6 agit comme accepteur d'anions fluorure :

$XeF_6 + MF = M[XeF_7]$

$XeF_6 + 2MF = M_2[XeF_8]$

Une telle réaction est plus difficile pour XeF_4, mais conduit à un anion très intéressant, XeF_5^-, qui représente le premier exemple d'ion inorganique pentagonal plan : $XeF_4 + MF = M[XeF_5]$

4.Propriétés amphotères du XeF_6. L'hexafluorure de xénon présente des propriétés amphotères, pouvant former des cations et aussi des anions complexes :

$XeF_6 + SO_3$ (acide) $= [XeF_5]^+[SO_3F]^-$

$XeF_6 + NaF$ (base) $= Na^+[XeF_7]^-$

5.Réactions du XeF_6 avec SiO_2. L'hexafluorure de xénon attaque le verre en formant, à la fin, XeO_3, explosif :

$2XeF_6 + SiO_2 = SiF_4 + 2XeOF_4$

$2XeOF_4 + SiO_2 = SiF_4 + 2XeO_2F_2$

$2XeO_2F_2 + SiO_2 = SiF_4 + 2XeO_3$

Composés oxygénés et oxofluorurés du xénon

Ces composés sont obtenus à partir des fluorures, d'habitude par des réactions d'hydrolyse, en diverses conditions.

XeO_3 (trioxyde de xénon): en faisant passer un courant d'air humide par du XeF_4 ou XeF_6, on obtient des cristaux incolores, explosifs de XeO_3. Leur composition a été déterminée par la réaction :

$XeO_3 + 6KI + 3H_2O = Xe + I_2 + 6KOH$

$XeOF_4$ (oxotétrafluorure de xénon) a été obtenu à l'hydrolyse partielle de XeF_6, dans l'air humide, sous pression réduite. L'excès de l'eau le décompose, avec formation de XeO_3 :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$XeOF_4 + 2H_2O = XeO_3 + 4HF$

H_6XeO_6 (acide xénique) c'est le produit final de l'hydrolyse du XeF_6. Avec $Ba(OH)_2$ il y a formation de Ba_3XeO_6 (xénat de baryum), poudre blanche, qui se décompose à 200 ^0C :

$2\ Ba_3XeO_6 = 6BaO + 2Xe + 3O_2$

H_4XeO_6 (acide perxénique). On l'obtient en oxydant le trioxyde de xénon par ozone :

$XeO_3 + 2H_2O + O_3 = H_4XeO_6 + O_2$

L'acide libre n'est pas connu, mais on a isolé des sels insolubles, comme $Na_4XeO_6 \cdot 2H_2O$:

$2XeF_6 + 16NaOH = Na_4XeO_6 + Xe + O_2 + 12NaF + 8H_2O$

XeO_4 (tétraoxyde de xénon). C'est un gaz explosif, obtenu à partir du perxénat de sodium :

$Na_4XeO_6 + 2H_2SO_4 = XeO_4 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$

La liaison chimique dans les composés des gaz rares

Il y a actuellement deux façons d'aborder le problème de la liaison dans les composés des gaz rares. Aucune n'est totalement satisfaisante, mais les deux ensemble rendent assez bien compte de propriétés de ces composés.

La première théorie, proposée par **Allen**, peut être appelée *approche par la liaison de valence*. Elle traite la formation des fluorures de xénon au moyen de couches de valence élargies par la promotion d'électrons sur les orbitales *5d* :

État fondamental : Xe : [Kr] $4d^{10}5s^25p^6$

État de valence : Xe[Kr] $4d^{10}5s^25p^{6-n}5d^n$

Pour XeF_2, n = 1 et il se forme deux liaisons ; pour XeF_4, n = 2 et il se forme quatre liaisons ; pour XeF_6, n = 3 et il se forme six liaisons. En utilisant la théorie VSEPR, on obtient les structures et les géométries suivantes (Tableau 6) :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau 6. Géométries des fluorures du xénon (théorie VSEPR de Gillespie)

Composé	Type de molécule	Hybrydation	Géométrie prévue
XeF_2	AB_2E_3	sp^3d	Linéaire
XeF_4	AB_4E_2	Sp^3d^2	Plane carrée
XeF_6	AB_6E	Sp^3d^3	Octaèdre déformé

L'utilisation de la théorie de Gillespie a permis de rationaliser ces structures ainsi que de nombreuses autres structures de composés des gaz rares.

Les formes moléculaires prévues par la théorie VSEPR pour quelques composés du xénon sont présentées dans la figure 3:

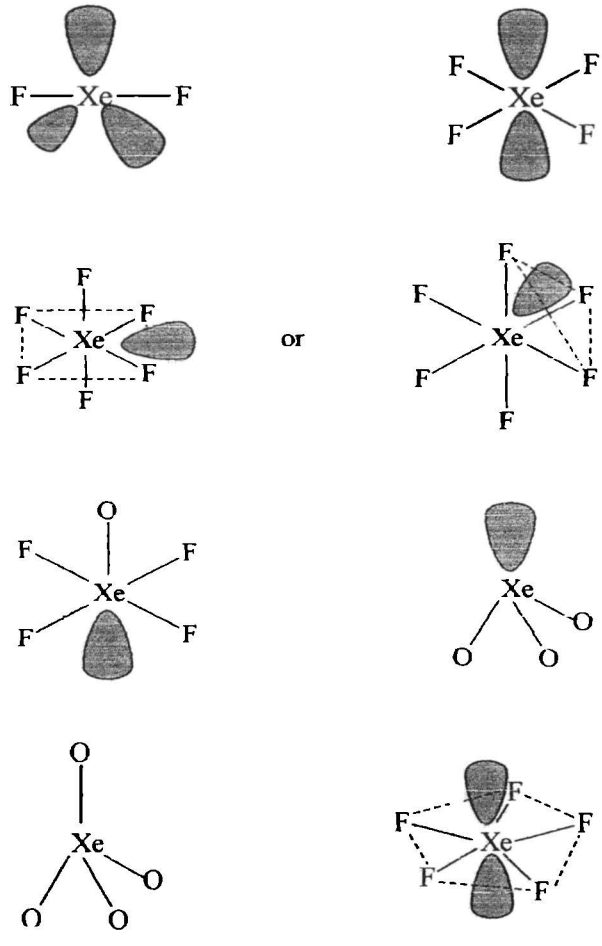


Figure 3. Géométries prévues par la théorie VSEPR pour quelques composés du xénon

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'objection la plus sérieuse que l'on puisse opposer à cette approche est la nécessité de promouvoir des électrons. On a estimé que cette promotion exige une énergie considérable, environ 1000 kJ/mol pour le xénon. De plus, les orbitales *d* ont tendance à être diffuses et leur intervention dans la chimie des non-métaux est un sujet de controverse.

Le deuxième approche de la liaison dans les composés chimiques des gaz rares, proposée par **Rundle**, est basée sur la théorie des orbitales moléculaires impliquant des liaisons à trois centres et quatre électrons.

Considérons, comme exemple, la molécule de XeF_2. Une orbitale *5p* du xénon peut recouvrir deux orbitales *p* provenant de deux atomes de fluor pour former trois orbitales moléculaires : liante, non-liante et antiliante (Figure 4).

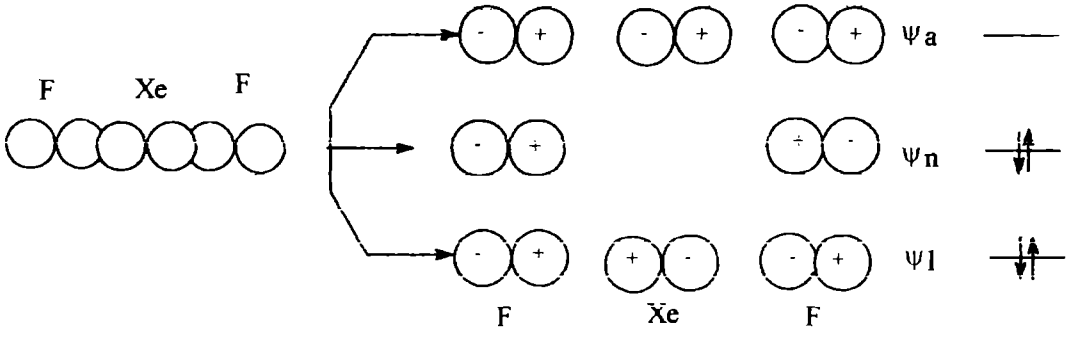


Figure 4. Diagramme d'orbitales moléculaires pour XeF_2

Le remplissage de ces orbitales par les quatre électrons de valence conduit à une orbitale liante pleine et une orbitale non-liante pleine. Une paire liante est ainsi répartie sur deux liaisons fluor-xénon et l'ordre de liaison sera demi-entier. D'autre part, comme les électrons de liaisons sont plus proches des atomes de fluor, les liaisons ont un caractère polaire.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Utilisations des gazes rares

Actuellement, l'industrie s'intéresse non pas tant aux composés qu'aux gaz rares eux-mêmes.

L'hélium étant un gaz léger et non-inflamable sert au gonflement des ballons et des dirigeables. Dans les fusées interplanétaires il est utilisé pour pousser l'hydrogène liquide et l'oxygène liquide. Les réacteurs nucléaires utilisent de l'hélium comme transporteur de chaleur (grâce à son inertie chimique et à sa conductivité thermique élevée).

Le thermomètre avec de l'hélium est l'instrument principal pour la mesure des températures très basses.

Dans certains analyseurs chimiques hélium est utilisé comme porteur de gaz.

L'argon et le néon sont utilisés pour remplir des tubes luminescents, qui rayonnent une lumière bleue avec l'argon et une lumière rouge avec le néon. En les mélangeant, on peut obtenir des couleurs variées.

L'argon, qui est produit en quantités assez importantes, sert aussi au remplissage des lampes électriques (ayant la propriété de réduire la vitesse de vaporisation du tungstène), à la soudure et pour produire une atmosphère inerte lors de la préparation des alliages et encore d'autre synthèses chimiques.

Les lampes remplies du néon mélangé soit avec de l'argon, soit avec de l'hélium, à pression réduite, servent comme lampes de signalement, comme indicateurs de tension et comme redresseurs.

Le radon est utilisé comme source de rayons α.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. LE 17^{e} GROUPE - HALOGÈNES

4.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES HALOGÈNES

La colonne 17 (l'ancien groupe VII) de la classification périodique comporte les cinq éléments: **le fluor, le chlore, le brome, l'iode et l'astate**. On leur donne le nom d'halogènes d'après Berzelius, à cause de leur propriété d'engendrer des sels dans leurs réactions avec les métaux.

À cause de leur **grande réactivité**, les halogènes ne se trouvent pas libres dans la nature. Ces éléments forment un groupe de plus homogènes. Ce sont en quelque sorte des non-métaux, par excellence.

À l'état gazeux, tous les halogènes forment des **molécules diatomiques**. Au fur et à mesure que le poids atomique augmente, l'état d'agrégation passe de celui de gaz pour le fluor et le chlore, à celui de liquide pour le brome (le seul élément non-métallique liquide) et solide, pour l'iode.

La coloration des halogènes est d'autant plus profonde que la masse molaire est plus élevée. Le brome et l'iode ont une grande pression de vapeur et même à la température ambiante il y a toujours de la vapeur rouge foncée et violette, au-dessus du brome et de l'iode, respectivement.

La liaison dans des molécules X_2 peut être décrite, d'après la théorie des orbitales moléculaires, comme la demi-différence entre les six électrons sur des orbitales liantes ($\sigma^2\pi^4$) et les quatre sur des orbitales anti-liantes (π^{*4}), soit à peu près, une liaison simple. Cette description ne permet pas de prévoir la valeur anormalement basse pour la chaleur de dissociation de la molécule de fluor vis-à-vis de celle pour le chlore.

Diverses explications ont été avancées pour décrire cette anomalie. Elle peut être due, en partie, aux contributions intermoléculaires élevées de Van der Waals dans les halogènes lourds. Un autre facteur, aussi important, prévu par R.S.Mulliken, peut être la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

contribution des orbitales *d* pour le chlore et pour les halogènes lourds. Cette contribution n'est pas possible dans le cas du fluor, qui n'a pas d'orbitales *d*. Cette dernière explication signifie que les liaisons simples, à partir de la troisième période, doivent être considérées comme partiellement multiples. Le tableau 7 comprend les constantes physiques des halogènes.

Tableau 7. Constantes physiques des halogènes

ÉLÉMENT	FLUOR	CHLORE	BROME	IODE
Numéro atomique	9	17	35	53
Masse atomique	18,9984	35,453	79,909	126,904
Configuration électronique	[He]$2s^2 2p^5$	[Ne]$3s^2 3p^5$	[Ar]$3d^{10} 4s^2 4p^5$	[Kr]$4d^{10} 5s^2 5p^5$
État physique	Gaz jaune pâle	Gaz jaune vert	Liquide rouge foncé	Solide noir, éclat métallique
Énergie de dissociation de X_2 (kJ/mol)	159	243	192	151
Temp. de fusion (^{0}C)	-220	-102	-7	+114
Temp.d'ébullition (^{0}C)	-187	-34	+59	+184
Temp.critique (^{0}C)	-129	+144	+311	+553
Densité du liquide (g/cm^3)	1,108	1,557	2,948	3,706
Masse spécifique(g/l)	1,70 à 0^{0}C	3,21 à 0^{0}C	3,11 à 20^{0}C	4,94 à 18^{0}C
Rayon atomique (nm)	0,071	0,099	0,114	0,133
Rayon ionique (nm)	0,133	0,181	0,196	0,220
Affinité électronique (kJ/mol)	328	348	325	295
Énergie de première ionisation (kJ/mol) (eV/atome)	1681 17,42	1251 13,01	1140 11,84	1008 10,44
Électronégativité	4,0	3,0	2,8	2,5

D'autres calculs, n'utilisant qu'un simple modèle *p-σ* pour la liaison, suggèrent que l'anomalie réside dans l'importance de la répulsion électron-électron et de l'attraction électron-noyau dans les différentes molécules.

L'affinité pour électron varie de la même manière, l'explication admise étant celle de la répulsion électron-électron plus grande pour le fluor, qui a un rayon

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

atomique tout petit et qui dépasse la force de Coulomb entre le noyau et les électrons. Comme le chlore possède donc la plus grande affinité électronique de tous les éléments, cela signifie que le transfert direct d'un électron d'un atome isolé à un autre, ne peut jamais être un processus exothermique.

Les électronégativités des halogènes sont parmi les plus élevées du tableau périodique, ce qui laisse prévoir que les halogènes donnent des ions chargés négativement dans leurs composés et aussi des molécules fortement polaires.

Les points d'ébullition et de fusion des halogènes augmentent dans le groupe suivant le diagramme des polarisabilités. À l'état solide, les molécules diatomiques existent toujours, mais le rapport des distances entre le plus proche voisin et l'autre voisin proche, ce dernier étant l'autre atome de la molécule, décroît dans le groupe. Ce phénomène indique que la liaison intermoléculaire devient relativement plus importante avec les atomes plus lourds.

La configuration électronique extérieure pour ces éléments este ns^2np^5.

Tous les halogènes voisinent immédiatement avec un gaz rare qui suit dans la même série. Ce voisinage rend les halogènes particulièrement aptes à prendre la structure électronique de ces gaz inertes par accueil, aux dépens d'un autre atome, d'un électron unique qui les transforme en anion X^-. Cet **état anionique** est très stable, même pour l'iode dans les composés avec les éléments fortement électropositifs.

Par contre, **l'état cationique** n'est pas possible que pour les halogènes lourds. Ces faits sont confirmés aussi par les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction correspondant aux équilibres du type : $X_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2X^-$

$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,85 V	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,087 V
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36 V	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,534 V

Le fluor a la plus grande **capacité oxydante.** Ces valeurs mettent aussi en évidence **la forte chaleur de solvatation de l'ion F^-,** le seul anion, sans doute, qui fournisse un sel hydraté de potassium, $KF \cdot 2H_2O$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'octet peut être atteint aussi par **mise en commun d'un électron** d'un autre atome en formant une liaison covalente simple (X_2, HX, etc). Alors, la périphérie de l'atome saturé du point de vue covalent, contient *8* ou *6* électrons en formant quatre ou trois doublets électroniques non utilisés à des liaisons. On peut penser que ces doublets pourront être employés, par coordination, à compléter l'octet des atomes d'oxygène en formant des anions $[X \rightarrow (O)_n]^-$ ou des molécules neutres $R–X \rightarrow (O)_{n'}$, n pouvant atteindre 4, *n'*, ne dépassant la valeur 3. Le fluor est le seul halogène qui n'utilise pas toutes ces possibilités : son électronégativité, son petit rayon, peut-être l'absence d'électrons *d*, l'empêchent de se lier par covalence semi-polaire.

En échange, la série d'ions $[XO_n]^-$ est complète dans le cas du chlore et du brome (XO^-, XO_2^-, XO_3^-, XO_4^-), tandis que pour l'iode, la série s'étend jusqu'à n = 6 ; mais aux termes surnuméraires, correspond une poly-acidité croissante (c'est le résultat de la coordination de l'eau).

La réactivité chimique des halogènes décroît dans le groupe : le fluor se combine exothermique avec tous les éléments, sauf l'oxygène, le chlore avec tous les éléments, sauf l'azote et le carbone et l'iode, avec tous les éléments, sauf le soufre, le sélénium, l'azote et le carbone.

Le fluor tend à manifester la plus haute valence de l'élément avec lequel il se combine, en quoi il ressemble beaucoup à l'oxygène soit en composés simples (CoF_3, CuF_3, AgF_2, IF_7, SF_6), soit en complexes (AlF_6^{3-}, SbF_6^-) etc.

Historique

En 1774, C.W.Scheele a obtenu pour la première fois, par voie chimique, le chlore, en oxydant « l'acide marin » (HCl) par le dioxyde de manganèse, mais il n'a pas reconnu sa nature élémentaire. Celle-ci, ne fut établie qu'après de longues recherches faites par A.L.Lavoisier, L.C.Berthollet, J.L.Gay Lussac et enfin, H.Davy lui donna le nom de **chlore, qui signifie jaune-vert.**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En 1811, c'est B.Courtois qui découvrit **l'iode**, en traitant par l'acide sulfurique les eaux mères de sa fabrique de salpêtre et de la soude (obtenues alors à partir des algues marines). Le nom d'iode a été proposé par J.L.Gay Lussac et signifie **violet.**

Le brome fut découvert en 1826 par A.J. Balard au cours de ses recherches sur les sels existants dans les eaux mères des salines de la Méditerranée. Le nom de brome rappelle **son odeur désagréable.**

Le fluor, par contre, a résisté longtemps aux efforts des chimistes de le préparer. H.Moissan ne parvint à l'isoler de ses fluorures, connus depuis longtemps, qu'en 1886, par électrolyse. Le nom dérive de son principal minéral, le spath fluor, qui fait allusion à sa fusibilité **(de fleure = couler).**

Quant à **l'astate,** dont le nom rappelle **l'instabilité**, est un élément radioactif obtenu par Corson, Mac Kenzie et Segré en 1940.

État naturel

Les halogènes, sauf l'astate, ne sont pas d'éléments rares.

Le chlore est l'halogène le plus répandu. Il constitue, en effet 0,2% de l'ensemble de la croûte terrestre, seulement sous forme combinée. Les eaux des mères en renferment des proportions variables sous forme de chlorures. Il existe à l'état solide dans de nombreux chlorures naturels : **NaCl - sel gemme ou halite ; KCl - la sylvine ; NaCl·KCl - la sylvinite**, **$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ - la carnallite**. Le brome et l'iode sont également des éléments marins (se trouvent sous forme de bromures et iodures), mais beaucoup moins abondants que le chlore. On connaît, à l'état cristallisé, quelques bromures et iodures métalliques naturels, par exemple, **AgBr et AgI**. En particulier, le brome accompagne, en faible quantité (1/300), le chlore dans les dépôts de Strassfurt, comme **brome-carnallite** ou comme **bromure de sodium**. En outre, l'iode existe à l'état **d'iodate, $NaIO_3$, mêlé aux nitrates de Chili.**

Le fluor n'est pas présent dans l'eau de mer. Il est assez largement répandu dans la nature (0,08% de l'écorce terrestre), mais ses gisements riches sont bien localisés. Ils sont formés **par la fluorine, CaF_2** ou par **la cryolite, $Na_3[AlF_6]$. Le fluor-apatite, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$**, est commun dans les gisements de phosphates. Parmi les autres

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

minéraux fluorés il y a **le topaze, $Al_2SiO_4(F,OH)_2$, la tourmaline (borosilicate d'aluminium)** et certains micas.

4.2. MÉTHODES DE PRÉPARATION DES HALOGÈNES

Hormis le cas de l'iode sous forme d'iodate, tous les minéraux des halogènes sont sous forme d'halogénures.

Il y a deux méthodes générales de traitement des halogénures qui permettent de réaliser la réaction : $2X^- \rightarrow X_2 + 2e$

- **l'électrolyse de l'halogénure fondu ou dissous;**
- **le déplacement de l'halogène par oxydation par un élément plus électronégatif.**

Étant l'élément le plus électronégatif, le fluor ne peut être préparé de manière satisfaisante par déplacement de ses composés par un autre élément ; seules les méthodes électrolytiques sont efficaces.

La préparation du fluor se fait d'après le procédé initial de Moissan, par électrolyse d'un mélange KF-HF fondu, exempt d'eau. Suivant la composition du bain, la température d'électrolyse se situe entre –23 et 227^{0}C. Le plus souvent est utilisé le mélange 2(ou 3)HF·KF, dont les points de fusion sont situés entre 50 et 70^{0}C. L'électrolyte le plus riche en HF, (KF·3HF), qui fond vers 56^{0}C, donne au cours de l'électrolyse le sel KF·2HF dont le point de fusion est voisin de 70^{0}C. Sans que la température dépasse cette valeur, l'électrolyte peut fournir une quantité importante de fluor. Ces basses températures évitent la corrosion des creusets en acier ou en cuivre-nickel (alliage Monel) et permettent l'utilisation d'anodes métalliques en nickel, par exemple.

Les réactions qui y se produisent seront:

$2KF + 4HF \rightarrow 2K^+ + 2HF_2^- + 2HF$

(Cathode) $2K^+ + 2e^- \rightarrow 2K$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(Anode) $2HF_2^- \rightarrow 2HF + F_2 + 2e^-$

$2K + 4HF \rightarrow 2KHF_2 + H_2$, le fluorure acide étant récupéré.

Les autres halogènes peuvent être obtenus, eux aussi, par l'électrolyse des halogénures correspondants, soit à l'état fondu, soit en solutions aqueuses.

Par exemple, l'électrolyse du NaCl fondu donne Na et Cl_2, tandis que les produits de l'électrolyse d'une solution aqueuse sont : H_2, Cl_2 et NaOH.

Les réactions qui y se produisent sont les suivantes :

$NaCl(fondu) = Na^+ + Cl^-$;

(-) $Na^+ + e^- \rightarrow Na$; (+) $Cl^- - e^- \rightarrow Cl$; $2Cl \rightarrow Cl_2$

En solution : $NaCl = Na^+ + Cl^-$; $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$

(+) $Cl^- - e^- \rightarrow Cl$; $2Cl \rightarrow Cl_2$;

(-) $H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2O + H$; $2H \rightarrow H_2$;

$Na^+ + OH^- \rightarrow NaOH$

Mais cette technique, la plus courante, met sur le marché une forte quantité de soude dont les débouchés n'existent pas. Pour empêcher les réactions indésirables qui peuvent se produire aux électrodes (par exemple, la formation de l'hypochlorite de sodium ou de chlorate de sodium), il faut séparer l'espace anodique de celui cathodique :

$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$

$6NaOH + 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$

Aussi, **des procédés chimiques** sont employés, soit pour traiter les halogénures, soit les hydracides, dans les cas lorsqu'on les obtient comme résidus.

Les réactions générales sont :

$2MX_n + nY_2$ (un autre halogène plus électronégatif) $= 2MY_n + nX_2$

$4MX_n + nO_2 = 2nX_2 + 4MO_{n/2}$ (M peut être H ayant n = 1)

La première méthode est utilisée surtout pour le brome et l'iode, les halogènes qui oxydent l'halogénure seront le chlore, pour préparer le brome et le chlore et le brome pour l'iode.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'oxydation par l'oxygène d'un halogénure est facile et totale pour le brome et l'iode et réversible dans le cas du chlore. Ces oxydations peuvent être réalisées plus efficace par de divers oxydants comme : **MnO_2, PbO_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, $CaOCl_2$, $CaMnO_3$, etc,** d'où les noms des procédés :

$4HCl + MnO_2 = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$ (**procédé de C.N.Scheele**)

$2NaCl + 2H_2SO_4 + MnO_2 = Cl_2 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$ (**procédé de L.C.Berthollet**)

$2HCl + CaOCl_2 = Cl_2 + CaCl_2 + H_2O$ (**procédé de Boissenat**)

$16HCl + 2KMnO_4 = 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$ (**procédé de B.Lewis**)

$14HCl + K_2Cr_2O_7 = 3Cl_2 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$ (**procédé de A.A.Jakowkin**)

$2MnCl_2 + 4Ca(OH)_2 + O_2 = 2CaMnO_3 + 2CaCl_2 + 4H_2O$

$CaMnO_3 + 6HCl = Cl_2 + CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O$ (**procédé de W.Weldon**)

Les même oxydants peuvent être utilisés pour le brome et l'iode à partir des sels ou des hydracides.

Dans le cas de l'iode, l'oxydation des iodures par le chlore, connue sous le nom de **procédé de Courtois**, se fait avec la quantité du chlore stœchiométrique nécessaire pour la réaction : $2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$,

sinon il y a la formation des produits indésirables :

$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$ (en excès de chlore) ou

$I_2 + I^- = I_3^-$ (avec déficit de chlore)

L'iode peut-être aussi obtenu par l'oxydation des iodures par d'autres oxydants, toujours faibles, comme $NaNO_2$, H_2O_2, $FeCl_3$, sels de Cu(II):

$2KI + 2NaNO_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + 2NO + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$

$2KI + 2FeCl_3 = I_2 + 2FeCl_2 + 2KCl$ (**procédé de Wagner**)

$2KI + CuSO_4 = CuI_2 + K_2SO_4$

$CuI_2 \rightarrow CuI + 1/2I_2$

On voit bien que les oxydations se réalisent de plus en plus facilement, en passant du chlore à l'iode, à cause de la diminution accentuée de l'électronégativité des halogènes en groupe.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'iode est le seul halogène qui peut-être obtenu **par réduction de ses composés oxygénés, tel l'iodate de sodium** contenu dans le salpêtre de Chili, par le sulfite d'hydrogène et sodium ou par un mélange de sulfite neutre de sodium et sulfite d'hydrogène et sodium, suivant les réactions :

$2NaIO_3 + 6NaHSO_3 = 2NaI + 3Na_2SO_4 + 3H_2SO_4$

La solution obtenue est mélangée à des eaux mères brutes contenant $NaIO_3$:

$5NaI + 3H_2SO_4 + NaIO_3 = 3I_2 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$

$2NaIO_3 + 2NaHSO_3 + 3Na_2SO_3 = I_2 + 5Na_2SO_4 + H_2O$

4.3. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES HALOGÈNES

La variation des propriétés attendues dans la famille des éléments dans le système périodique est visible aussi pour les halogènes. Ainsi, comme nous avons déjà vu à la caractérisation du groupe, les rayons atomiques et ioniques augmentent en groupe de haut en bas avec le numéro atomique et les couches électroniques. Les points de fusion et ceux d'ébullition augmentent aussi, en même sens.

À l'état gazeux, les halogènes sont constitués de **molécules diatomiques (X_2),** diamagnétiques, non-polaires. À haute température, les molécules X_2, se dissocient :

$$X_2 \rightleftharpoons 2X - Q$$

La chaleur Q de dissociation du fluor, moins élevée que celle du chlore (voir le tableau 7), est due à la répulsion qu'exercent entre eux les électrons du fluor et aussi à la possibilité d'une participation des orbitales *d*, à partir du chlore, à la formation de la molécule. La dissociation, à pression normale, de la molécule F_2 commence dès 800^0C, alors que pour Cl_2 elle ne débute que vers 1200^0C. Un rayonnement lumineux intense peut également provoquer cette dissociation. On a affaire à une réaction photochimique due à l'absorption, par chaque molécule, d'un quanta d'énergie lumineux :

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl$$

Cette dissociation a été mise en évidence expérimentalement par une augmentation de la conductivité thermique du chlore.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La stabilité faible de la molécule du fluor renforce encore sa réactivité et le classe comme l'agent d'oxydation le plus puissant.

À l'état solide, les halogènes forment des **réseaux moléculaires** où les molécules X_2 sont unies les unes aux autres par des forces de Van der Waals. Ces réseaux moléculaires se caractérisent par deux distances : d_1, intramoléculaire, qui sépare deux atomes formant les molécules ; d_2, intermoléculaire, qui donne la distance entre deux atomes les plus proches de deux molécules voisines (Tableau 8).

Tableau 8. Distances d_1 et d_2 dans les molécules des halogènes (nm)

Molécule	d_1	d_2
F_2	0,1435	-
Cl_2	0,1989	0,279
Br_2	0,2284	0,330
I_2	0,2667	0,354

Ces nombres illustrent parfaitement l'indépendance des molécules et expliquent les faibles températures et chaleurs de fusion.

La couleur des halogènes s'intensifie quand le numéro atomique augmente : le fluor est presque incolore, le chlore jaune-verdâtre, le brome rouge à l'état gazeux et liquide et à l'état solide a un éclat métallique. L'iode à la température ordinaire est un solide cristallin, brillant ; fondu, a une couleur noire qui paraît brune par transparence en couche mince et à l'état gazeux la couleur est violette.

Le brome présente **une faible conductance** par suite d'une dissociation en Br^+ et Br^- Quand on chauffe l'iode par de petites quantités et dans un état de division suffisant, la forte tension de vapeur du solide en provoque **la sublimation** rapide et totale au 114^0C. Mais si on opère en masse ou dans un récipient clos à température uniforme, la fusion est facilement observée.

On ne peut pas parler d'une **solubilité** des halogènes dans l'eau, puisqu'ils s'y combinent, en formant des composés chimiques :

$F_2 + H_2O = 2HF + O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HXO + HX$ (X = Cl, Br, I)

Mais comme l'équilibre est fortement déplacé vers la gauche, surtout pour les deux derniers halogènes, on peut considérer la solubilisation au moins en première approximation, comme un phénomène physique. À basse température (au-dessous de 9^0C) le chlore et le brome forment des hydrates du type $X_2 \cdot 6H_2O$, analogues aux hydrates des gaz rares.

Les halogènes se dissolvent dans des solvants organiques. L'iode, qui est violet à l'état gazeux, se dissout dans des solvants variés pour donner des solutions colorées. Dans des hydrocarbures aliphatiques ou dans des dérivés halogénés la coloration est violette, tandis que dans des solvants contenant de l'oxygène, de l'azote ou du soufre, la coloration est brune.

L'explication se trouve dans le fait que l'iode forme avec les derniers solvants des complexes moléculaires, assez stables. Le spectre d'absorption montre une nouvelle bande dans l'ultraviolet qui provient d'un transfert de charge dans lequel un état ionique excité est produit à partir d'un état fondamental non-ionique. Ainsi, on a considéré que les solvants fortement polaires favorisent la dissociation hétérolytique de la molécule d'iode, le cation I^+ étant attaché au doublet électronique de l'atome donneur du solvant, tandis que l'anion I^- forme avec les molécules d'iode, I_3^- coloré en jaune-brun.

$I_2 \rightleftharpoons I^+ + I^-$; $I_2 + S \rightleftharpoons SI^+ + I^-$; $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$

Les propriétés magnétiques des solutions d'iode renforcent les hypothèses avancées: les solutions violettes sont diamagnétiques, celles brunes, paramagnétiques.

Il existe une relation linéaire entre la longueur d'onde de l'absorption maximale de la nouvelle bande et le potentiel d'ionisation du solvant donneur d'électrons. Les complexes d'iode formés ont des chaleurs de formation de l'ordre de quelques kcal/mol (avec la pyridine ΔH_f = -7,95 Kcal/mol). Des complexes similaires se forment avec le brome.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On trouve toutefois, des variations de la couleur avec la température ; ainsi les solutions dans le CS_2, deviennent brunes au refroidissement, alors que les solutions de l'iode, dans des solvants oxygénés, deviennent violettes, par chauffage.

L'iode forme des complexes très colorés avec des composés poly-hydroxylés, comme l'amidon ou l'amylase. Cette coloration bleue extrêmement sensible disparaît vers 60-70^{0}C et reparaît à froid. Elle est détruite par addition de l'alcool quand la concentration atteint 50/100. La quantité d'iode absorbé est accrue par la présence dans le liquide d'iodure ou d'acide iodhydrique, le rapport KI/I_2 étant 2/3 (E.Angelescu).

L'explication structurale de la coloration a été fournie par l'examen aux rayons X. L'amidon se présente comme une molécule unidimensionnelle enroulée en hélice et comporte six résidus de glucose, $C_6H_{10}O_5$, par pas. L'iode occupe l'espace libre interne dont le diamètre moyen est d'environ 0,8 nm. Au fur et à mesure que l'hydrolyse se produit topo-chimiquement, la couleur passe du violet-bleu au rouge-brun, en même temps que le diamètre du canal augmente.

4.4. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES HALOGÈNES

Une caractéristique chimique générale des halogènes est leur grande réactivité chimique et la formation d'un grand nombre de composés avec les autres éléments. En se combinant, les atomes des halogènes (X) soit acceptent facilement un électron pour former des ions négatifs dans leurs composés ioniques, soit mettent en commun des électrons pour former des liaisons covalentes.

La stabilité de l'état anionique diminue dans le groupe de haut en bas. Par conséquence, les halogènes légers remplacent les halogènes lourds dans leurs composés binaires.

Le fluor, tête de la colonne des halogènes, se distingue des autres composants du groupe par de nombreuses propriétés, soit à l'état élémentaire, soit combiné. Le fluor étant le plus électronégatif élément du système périodique on lui attribue l'état d'oxydation « **–1** » dans tous ses composés. Les autres halogènes, outre l'état « **–1** »

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d'oxydation dans les composés ioniques tels que les halogénures métalliques et dans les composés covalents formés avec des éléments plus électropositifs qu'eux (hydracides, halogénures des non-métaux, par exemple), se trouvent aussi dans des états d'oxydation positifs « **+I** », « **+III** », « **+V** » et « **+VII** » dans leurs composés covalents avec les éléments plus électronégatifs qu'eux (oxydes, oxyacides).

En fait, le fluor se combine directement avec tous les éléments sauf l'azote. Le carbone qui ne réagit pas avec les autres halogènes est attaqué à chaud même sous forme de graphite, en séparant des fluorures de graphite (voir le carbone)

À partir de 1962, c'est la chimie des gaz rares qui a été développée, surtout celle des fluorures simples et complexes du xénon et krypton.

- **Action des halogènes sur l'hydrogène** : Le fluor présente une forte affinité pour l'hydrogène. Ils se combinent à froid, même à l'obscurité. La vivacité de la réaction dépend de la manière dont est réalisé le contact entre les deux éléments. Par exemple, dans le verre, on observe une lente diminution de pression à -190^0C ; dans le quartz, on observe une explosion à -80^0C et à -190^0C et dans l'argent il y une explosion à 20^0C. La température de la flamme $H_2 - F_2$ est la plus élevée de toutes les flammes connues, estimée à environ 4300^0C.

Le chlore brûle dans l'hydrogène ou, inversement, l'hydrogène brûle dans le chlore. Les deux gaz mélangés peuvent rester indéfiniment en contact dans l'obscurité. Un rayon lumineux, un éclair de magnésium suffissent pour provoquer une combinaison rapide, qui par suite du dégagement de chaleur est accompagnée d'une augmentation du volume presque instantanée, produisant une onde explosive lumineuse et sonore (réaction en chaîne, non-ramifiée).

$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl^{\cdot} - q$; $Cl^{\cdot} + H_2 = HCl + H^{\cdot} + q_1$; $H^{\cdot} + Cl_2 = HCl + Cl^{\cdot} + q_2$ et ainsi de suite, la vitesse de propagation étant de plus en plus grande, à cause l'augmentation rapide de la température.

La vapeur de brome ne se combine pas à l'hydrogène sous l'influence de la lumière. Il est nécessaire de chauffer ; mais la réaction une fois amorcée, se propage

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

grâce à l'énergie libérée. La combinaison de ces deux gaz ne se fait pas suivant une loi simple ; l'ordre de la réaction est fractionnaire.

Avec l'iode, la réaction est encore moins vive ; la combinaison commence au-dessus de 200^0C et, à cette température la dissociation de l'acide iodhydrique est appréciable (Bodenstein).

- **Action sur l'oxygène**. Par l'action des rayons ultraviolets sur un mélange de fluor et d'oxygène liquide, on observe un jaunissement de la solution, d'où précipitent des cristaux rouges (O_3F_2), qui perdent aisément l'oxygène et donnent le composé O_2F_2.

$F_2 + 3/2O_2 = O_3F_2$ $\qquad$ $O_3F_2 \rightarrow O_2F_2 + 1/2O_2$

Seul l'iode peut réagir encore avec l'oxygène, dans des conditions spéciales :

$2I_2 + 9/2O_2 = I_4O_9$

En présence de décharge électrique, il y a formation de I_2O_5.

- **Les autres non-métaux tels que le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore et l'arsenic** forment avec les halogènes, des halogénures.

Ainsi, la réaction directe du fluor avec le soufre conduit à SF_6 et, en petites quantités, à S_2F_{10}. Le chlore et le brome donnent S_2Cl_2 et S_2Br_2, respectivement, tandis que l'iode ne réagit pas. Autres fluorures et chlorures du soufre sont obtenus par voie indirecte.

Le fluor agit sur le sélénium avec formation de SeF_6 et SeF_4. Le chlore et le brome forment des halogénures du type Se_2X_2 et SeX_4 ; l'iode ne réagit.

Quant au tellure, son interaction avec les halogènes conduit, d'après les conditions de réaction, aux halogénures suivants : TeF_6, TeF_4, Te_2F_{10}, TeX_2 et TeX_4 (X = Cl, Br et I).

Le phosphore et l'arsenic donnent tri-halogénures et penta-halogénures.

- **Réactions entre les halogènes**. Le fluor réagit dans des conditions différentes avec tous les halogènes, en formant des composés inter-halogénés :

$2F_2 + Cl_2 = ClF + ClF_3$ $\qquad$ $F_2 + Br_2 = 2BrF$

L'iode brûle dans une atmosphère de fluor avec une flamme pâle.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$I_2 + 5F_2 = 2IF_5$

- **Action sur les métaux**. Avec les métaux, il y a formation des halogénures supérieurs dans le cas du fluor, et inférieurs, dans le cas de l'iode. Tous les métaux sont attaqués par le fluor suivant des conditions variables. Par exemple : Na, K sont attaqués dès la température ordinaire ; Fe réduit par l'hydrogène brûle aussi à froid, Ru, au rouge sombre, Pt, vers 500-600^0 C etc.

Les autres halogènes réagissent sur les métaux, en formant des halogénures, mais les réactions sont moins violentes.

Voilà, par exemple, l'action du brome sur les métaux paraît dépendre de la présence de traces d'eau, au moins à froid. Seuls K et Al réagissent violemment à la température ordinaire, Na et Mg vers 300 ^{0}C. Il se forme des bromures ($MgBr_2$, $AlBr_3$), le métal décompose en même temps l'eau et donne l'oxyde et de l'hydrogène :

$4Al + 3Br_2 + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2 + 2AlBr_3$

Lorsque le brome est sec, il peut se former à la surface du métal une couche adhérente de bromure qui le protège.

- **Action sur les composés hydrogénés**. Ayant une grande affinité pour l'hydrogène, les halogènes décomposent tout composé hydrogéné, en les oxydant.

Le fluor décompose violemment l'eau, en donnant HF et O_2 ozonisé :

$F_2 + H_2O = 2HF + O$

En milieu alcalin il se forme :

$2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O$

Les autres trois halogènes, comme on a déjà vu, forment :

$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HX + HXO$

L'hydrogène sulfuré et l'ammoniac sont décomposés par les halogènes :

$H_2S + 4F_2 = 2HF + SF_6$ $\qquad$ $H_2S + 2Cl_2 = 2HCl + SCl_2$

$2NH_3 + 3F_2 = 6HF + N_2$

$4NH_3(g) + 3Cl_2 = NCl_3 + 3NH_4Cl$

$NCl_3 + NH_3 = 3HCl + N_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Avec une solution d'ammoniaque, il se forme des produits de substitution instables, comme NH_2Cl (monochloramine) et $NHCl_2$ (dichloramine) :

$NH_3 + Cl_2 = NH_2Cl + HCl$

L'hydrogène sulfuré est attaqué à froid par le brome, en déposant le soufre :

$H_2S + Br_2 = S + 2HBr$,

et dans un excès de brome il y a formation de S_2Br_2.

L'ammoniac est oxydé par le brome à l'azote :

$8NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6NH_4Br$

La réaction de l'iode sur l'hydrogène sulfuré est catalysée et conduit au soufre et à l'acide iodhydrique.

- **Action sur les composés halogénés.** Le fluor déplace tous les halogènes de leurs composés soit hydrogénés, soit métalliques ; le chlore substitue le brome et l'iode et, le brome, seulement l'iode. Par exemple :

$2NaCl + F_2 = 2NaF + Cl_2$

$2PCl_3 + 3F_2 = 2PF_3 + 3Cl_2$

$CCl_4 + 2F_2 = CF_4 + 2Cl_2$

$2HBr + Cl_2 = Br_2 + 2HCl$, etc

Avec un certain nombre de fluorures métalliques, le fluor peut donner des fluorures de valences supérieures : PbF_4, CoF_3, CrF_3, même avec les autres halogénures :

$PbF_2 + F_2 = PbF_4$ $\qquad$ $2CoCl_2 + 3F_2 = 2CoF_3 + 2Cl_2$

- **Action sur les hydroxydes alcalins**. Le fluor réagit sur une solution concentrée de NaOH en formant OF_2 :

$2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O$

Les autres halogènes, réagissent d'une manière différente :

à froid : $NaOH + X_2 = NaX + NaXO$

à chaud : $6NaOH + 3X_2 = 5NaX + NaXO_3 + 3H_2O$

On voit donc, que de nombreuses réactions de dismutation sont possibles avec les halogènes, plusieurs dépendant de pH. Une réaction de dismutation est celle dans

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

laquelle un élément forme des composés où ses états d'oxydation sont supérieurs et inférieurs à celui de départ.

- **Action sur les oxydes métalliques**. Les halogènes réagissent sur les oxydes métalliques en formant des halogénures :

$MO + X_2 = MX_2 + 1/2O_2$ (ZnO, PbO, SnO etc)

Avec CaO, la réaction du chlore est souvent difficile et conduit à un équilibre :

$CaO + Cl_2 \rightleftharpoons CaCl_2 + 1/2O_2$

Elle devient totale en ajoutant un réducteur qui élimine l'oxygène, déplace la réaction vers la droite et apporte sa chaleur de réaction. C'est une réaction générale de préparation des chlorures et des bromures à partir des oxydes.

Par exemple : $Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$

- **D'autres réactions d'oxydation**. Dans la plupart des réactions qu'on a présentées ici, ressorte le caractère oxydant des halogènes. Ce pouvoir décroît dans le groupe, l'iode jouant parfois même le rôle de réducteur.

Le fluor transforme les sulfites en sulfates, les sulfates en persulfates, les sels de manganèse(II) en acide permanganique, les sels de chrome(III) en acide chromique etc.

$Na_2SO_3 + F_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HF$

$2KHSO_4 + F_2 = K_2S_2O_8 + 2HF$

$2(NH_4)_2SO_4 + F_2 = (NH_4)_2S_2O_8 + 2NH_4F$

$2MnSO_4 + 5F_2 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 2H_2SO_4 + 10HF$

Le chlore transforme les sulfures en sulfates, les sels de chrome(III) en chromate, le manganèse(II) en d'autres états supérieurs d'oxydation. Le brome se comporte vis-à-vis de ces réducteurs d'une manière analogue au chlore, mais les réactions sont moins violentes :

$ZnS + 4Cl_2 + 4H_2O = ZnSO_4 + 8HCl$

$Cr_2(SO_4)_3 + 3Cl_2 + 16NaOH = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 6NaCl + 8H_2O$

$MnSO_4 + Cl_2 + 6NaOH = Na_2MnO_3 + 2NaCl + Na_2SO_4 + 3H_2O$

$2MnSO_4 + 5Cl_2 + 16NaOH = 2NaMnO_4 + 10NaCl + 2Na_2SO_4 + 8H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Une réaction très intéressante est celle avec le thiosulfate de sodium. Le chlore et le brome oxydent $Na_2S_2O_3$ jusqu'à l'anion SO_4^{2-}, tandis que l'iode le transforme dans l'anion tétrathionique, $S_4O_6^{2-}$:

$4Cl_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$

Une des méthodes volumétriques pour le dosage de l'iode est basée sur cette réaction.

- **Caractère réducteur de l'iode**. L'iode est le seul halogène qui puisse être oxydé directement en I_2O_5 par ClO_2, HNO_3, Cl_2, en présence d'eau :

$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$

$2I_2 + 5ClO_2 = 2I_2O_5 + 5/2Cl_2$

$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$

On résume toutes ces propriétés, en indiquant simplement que l'électronégativité des halogènes diminue en groupe du fluor à l'iode et que le caractère métallique augmente du fluor à l'iode, ce qui se voit par les composés chimiques qu'ils les forment.

4.5. DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DES HALOGÈNES

Les dérivés hydrogénés de formule générale HX présentent de fortes analogies tant à l'état gazeux (halogénures d'hydrogène), dans leurs propriétés physiques, qu'à l'état dissous (hydracides halogénés), dans leurs propriétés chimiques.

Méthodes de préparation des dérivés hydrogénés

-par synthèse directe. La réaction : $H_2 + X_2 = 2HX + Q$ est caractérisée par la valeur de Q. La réaction est totale et explosive pour le fluor même à très basse température, quand le fluor et l'hydrogène sont solides. Elle est totale pour HCl et HBr et réversible pour HI. Cette synthèse est appliquée industriellement pour HCl et parfois pour HBr.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-par action d'un acide sur un halogénure. C'est la méthode employée pour HF et parfois pour HCl.

$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$

L'acide sulfurique ne doit pas être trop concentré, sinon intervient une réaction secondaire : $HF + H_2SO_4 = HFSO_3 + H_2O$

Ce fut longtemps la méthode industrielle d'obtention de l'acide chlorhydrique (procédé de Glauber), lorsque le sulfate de sodium était la matière première de la préparation de la soude (procédé Leblanc) :

$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl$

$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$

Cette réaction est utilisée encore, mais avec KCl qui fournit un engrais, K_2SO_4 et HCl, comme sous-produit.

HBr et HI peuvent être obtenus d'une manière analogue, mais l'H_2SO_4 ne convient pas ; il est, en effet réduit par HBr et HI :

$H_2SO_4 + 2HBr = SO_2 + Br_2 + 2H_2O$

C'est pour cela qu'on emploie H_3PO_4.

-par hydrolyse des halogénures des non-métaux

Les halogénures tels que, PX_3, AsX_3, sont hydrolysés, en formant HX :

$PX_3 + 3HOH = H_3PO_3 + 3HX$

Comme H_3PO_3 dismute : $4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$,

il y a danger pour le cas où on utilise l'iode de boucher l'installation à cause de la formation de l'iodure de phosphonium, PH_4I solide, d'après la réaction :

$PH_3 + HI = PH_4I$

Mieux que d'utiliser les halogénures, faire réagir le phosphore rouge sur l'halogène en excès en présence d'eau, pour éviter la formation de l'acide phosphoreux :

$2P + 5X_2 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 10HX$

-par action d'un halogène sur un composé hydrogéné. Le barbotage d'hydrogène sulfuré dans l'eau de brome ou l'eau iodée, donne :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$H_2S + X_2 = 2HX + S$

On peut aussi déplacer l'hydrogène de composés organiques :

$C_{10}H_8 + Br_2 = C_{10}H_7Br + HBr$ $\qquad$ $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$

Propriétés physiques

Le tableau 9 rassemble les constantes physiques des halogénures d'hydrogène.

On voit qu'il y a une augmentation régulière des points de fusion et d'ébullition et aussi de la chaleur de fusion et celle de vaporisation de l'acide chlorhydrique à l'acide iodhydrique. L'acide fluorhydrique a les valeurs les plus élevées pour ces propriétés à cause de la formation de liaisons hydrogène, à l'état solide et liquide, et même gazeux aux températures pas trop élevées.

À basse température il y a $(HF)_6$, qui par élévation de la température se dissocie, un peu au-dessus de son point de vaporisation où existe un équilibre entre les formes $(HF)_2$, $(HF)_3$ et HF. À la température de 100^0C reste seulement HF. À l'état liquide, l'acide fluorhydrique anhydre a un grand pouvoir dissolvant, les solutions des sels (les fluorures, en particulier) sont très conductrices, par suite de la valeur élevée de la constante diélectrique et de la faible viscosité.

Tableau 9. Caractères des halogénures d'hydrogène

Constantes physiques	HF	HCl	HBr	HI
Distance H-X en nm (à l'état gazeux)	0,092	0,127	0,141	0,162
Moment dipolaire (en Debye)	1,91	1,04	0,79	0,38
Point de fusion (^0C)	-83,1	-114,8	-86,9	-50,7
Point d'ébullition (^0C)	+19,5	-84,9	-66,8	-35,4
Chaleur de fusion (kJ/mol)	4,58	1,99	2,41	2,87
Chaleur de vaporisation (kJ/mol)	30,3	16,2	17,6	19,2
Énergie de dissociation (kJ/mol) $HX(g) \rightarrow H(g)+X(g)$	568	432	356	298

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'ionisation des sels est différente de celle que l'on observe habituellement dans l'eau. Ainsi, des sels binaires que dans l'eau donnent deux ions, peuvent en donner quatre, en milieu fluorhydrique. Il en résulte, non seulement, un accroissement de conductivité, mais également une plus grande élévation du point d'ébullition :

$KNO_3 + 2HF = K^+ + H_2NO_3^+ + 2F^-$

Il en est de même pour l'acide acétique pouvant être accepteur de l'hydrogène, ainsi que l'acide sulfurique et l'acide nitrique, tandis que l'acide perchlorique se comporte comme amphotère :

$CH_3COOH + 2HF \rightleftharpoons HCH_3COOH^+ + HF_2^-$

Dans des conditions normales, les halogénures d'hydrogène sont des gaz, fumants, incolores, odeurs piquantes, très corrosifs, facilement liquéfiables par abaissement de la température, ainsi que solidifiés en des solides cristallins solubles dans l'eau. Ils forment des molécules covalentes, polaires et à l'état solide cristallisent dans des réseaux moléculaires.

Le moment dipolaire, donc le pourcentage ionique de la liaison, décroît quand Z augmente, car l'électronégativité des halogènes décroît en groupe de haut en bas.

Les solutions aqueuses saturées peuvent renfermer des quantités d'hydracide plus grandes que celles contenues par les hydracides livrés dans l'industrie. La distillation des solutions de n'importe quel titre fournit des liquides azéotropes (HF 36%, HCl 20%, HBr 45%, HI 56%).

Les halogénures d'hydrogène, de même que les solutions concentrées, fument fortement à l'air humide. Ils donnent, en effet, avec l'eau de l'atmosphère, des solutions dont la tension de vapeur est beaucoup plus faible que celle de l'acide. Les gouttelettes de solution constituent le brouillard caractéristique.

À basses températures, les solutions aqueuses séparent des hydrates, de formules $HX \cdot nH_2O$ où $n = 1,2,3,4$.

Les solutions aqueuses se comportent comme des acides. Celle de l'acide fluorhydrique présente les propriétés caractéristiques des acides faibles à l'encontre de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

celles des autres hydracides. La chaleur de neutralisation est aussi inférieure à la normale (qui est 13,7 kcal/mol pour les acides forts). L'acidité augmente en groupe, l'acide iodhydrique étant le plus fort des hydracides. Cette variation peut être expliquée par l'accroissement du rayon des halogènes du fluor à l'iode et donc, par une ionisation en même sens. La stabilité des molécules des HX varie de même sorte, l'acide iodhydrique étant le plus instable.

Propriétés chimiques des HX

L'acide fluorhydrique se différencie des autres composés hydrogénés aussi de point de vue chimique, étant le seul qui n'a pas de propriétés réductrices.

Les hydracides purs sont peu réactifs. À l'état gazeux ou en solutions aqueuses attaquent les métaux en formant des halogénures. Avec ceux situés avant l'hydrogène, le libèrent à l'état naissant et avec ceux d'après l'hydrogène, ne réagit qu'en présence d'un oxydant (sauf Au, Pt, Ta qui ne sont pas attaqués) :

$Cu + 2HX + 1/2O_2 = CuX_2 + H_2O$

En raison de l'action réductrice qu'ils exercent (sauf HF), on n'obtient que l'halogénure au minimum :

$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$

L'oxygène est sans action sur le fluorure d'hydrogène ce qui signifie qu'il ne manifeste vraiment aucune propriété réductrice. Les autres halogénures d'hydrogène sont de plus en plus aisément oxydés par l'oxygène et par d'autres oxydants, comme : $KMnO_4$, MnO_2, PbO_2, $CaOCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 etc, l'acide iodhydrique pouvant être oxydé même par $FeCl_3$:

$4HX + MnO_2 = MnX_2 + 2H_2O + X_2$

$HI + FeCl_3 = 1/2I_2 + FeCl_2 + HCl$

Le caractère réducteur se manifeste aussi en solution, ainsi que les propriétés acides (propriétés générales des acides).

Les halogènes sont substitués de leurs HX par des halogènes plus actifs que ceux qu'ils en contiennent :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2HBr + Cl_2 = Br_2 + 2HCl$

Seul de tous les hydracides, l'acide fluorhydrique attaque SiO_2 et B_2O_3.

$6HF + SiO_2 + H_2SiF_6 + 2H_2O$

$H_2SiF_6 \rightleftharpoons SiF_4 + 2HF$ (par chauffage)

$8HF + B_2O_3 = 2HBF_4 + 3H_2O$

$6HF + B_2O_3 = 2BF_3 + 3H_2O$

Le verre est attaqué dès la température ordinaire et c'est pour cette raison que la conservation de HF se fait dans des flacons en plastique ou en fûts en tôle de fer.

4.6. HALOGÉNURES

Les halogénures sont des composés formés par les halogènes avec d'autres éléments. En dépit des différences substantielles entre chacun des halogènes, leurs composés se ressemblent suffisamment pour permettre une classification collective. Les variations du caractère halogéné dans le tableau périodique montrent certaines ressemblances avec les variations trouvées dans le cas des hydrures, mais le diagramme est modifié par le caractère plus électronégatif (notamment le fluor) et les plus grandes dimensions et polarisabilités des halogènes à partir du chlore.

Pour faciliter la classification des halogénures, vaut mieux, tout d'abord, qu'on les divise en:

-halogénures des éléments *s-p* (les anciens groupes principaux) et

-halogénures des métaux de transition.

Tenant compte de la nature de la liaison E-X, ceux du premier groupe peuvent être considérés comme : **ioniques, covalent-ioniques et covalents (moléculaires).**

Les halogénures ioniques (ou salins) sont ceux formés avec les éléments situés à l'extrême gauche du tableau périodique (les éléments du 1^e groupe, du 2^e groupe, excepté le béryllium) et AlF_3. Ces composés ressemblent bien aux hydrures qui sont du type salin, mais avec des chaleurs de formation et des stabilités supérieures. On connaît

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

en détail les structures de ces halogénures ; ce sont du type CsCl, NaCl, CaF_2, TiO_2. AlF_3, qui est toujours ionique, adopte une structure cubique aux faces centrées où Al^{3+} occupe 1/3 de sites octaédriques. Les structures ioniques sont plus communes avec le fluor qu'avec les autres halogènes, et de même, dans la colonne 16, plutôt avec l'oxygène, qu'avec le soufre, le sélénium ou le tellure. Cette constatation est plus marquante pour les halogénures des métaux de transition. Ainsi, des déformations des réseaux ioniques se produisent même dans les chlorures, bromures et iodures du 2^e groupe, tandis que des structures régulières peuvent persister avec des fluorures métalliques jusqu'à MF_3.

Les halogénures ioniques sont solubles dans l'eau, la solubilité des fluorures différant marquant de celle des autres halogénures. Ainsi, tandis que les fluorures de lithium, magnésium, calcium, strontium, baryum et des lanthanides sont insolubles dans l'eau, les autres halogénures de ces éléments, sont assez solubles. Ils sont des composés blancs, avec des points de fusion élevés. En général, leur stabilité thermique décroît régulièrement et marquant des fluorures aux iodures, pour le même cation. Cet ordre, illustré dans le tableau 10 avec quelques valeurs thermochimiques pour les halogénures du sodium, c'est un reflet direct de la variation de la magnitude des ions. L'interaction entre le cation et l'ion halogénure, en cristal, est la plus forte dans le fluorure et la plus faible dans l'iodure. Les halogénures sont de bons conducteurs électriques à l'état fondu et aussi en solution aqueuse.

Tableau 10. Quelques valeurs thermochimiques pour les NaX

Composé	Énergie réticulaire (kJ/mol)	Enthalpie de formation (kJ/mol)
NaF	-912	-569,0
NaCl	-774	-411,0
NaBr	-736	-359,9
NaI	-703	-288,0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les éléments situés à droite du tableau périodique forment une classe **d'halogénures volatils**, composés de petites molécules largement covalentes. On sait que leurs structures correspondent à une disposition simple, presque régulière d'atomes d'halogènes et de doublets électroniques non partagés autour de l'atome central. La liaison dans ces molécules est contrôlée par une attraction assez forte de forces Van der Waals entre les atomes d'halogènes. Ils se trouvent à la température ordinaire, en majorité, à l'état gazeux ou liquide. En passant à l'état solide ils cristallisent en réseaux moléculaires. Ils possèdent de faibles points de fusion ou d'ébullition, leurs variations étant inverses que pour ceux ioniques. C'est donc l'iodure qui possède les plus hauts points de fusion et d'ébullition. L'explication est due à la grande polarisabilité de l'iode.

Les changements irréguliers qu'on observe pour ces constantes nécessitent une étude détaillée des structures.

Les halogénures moléculaires se comportent différemment vis-à-vis de l'eau. Il y a des halogénures insolubles dans l'eau (BiI_3, PbI_2), d'autres ayant une résistance à l'hydrolyse (CCl_4, SF_6) ou d'autres sont totalement hydrolysés (PX_3, PX_5, AsX_3).

Les halogénures des non-métaux et de nombreux métaux les moins ioniques ($AlCl_3$, BiX_3) sont solubles dans des solvants organiques. En général, cette solubilité augmente avec la valence de l'atome central et en passant des fluorures aux iodures. Il y a parmi ces halogénures quelques-uns qui conduisent le courant électrique, particulièrement ceux de valence impaire, comme: $BrCl_3$, ClF_3, IF_5, $SbCl_3$, $AsCl_3$, PCl_5 etc.

Il y aurait un processus d'ionisation du type :

$$2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$$

et pour PCl_5, qui conduit le courant même à l'état solide :

$$2PCl_5 \rightleftharpoons PCl_4^+ + PCl_6^-$$

Une classe spéciale des halogénures covalents, **déficitaires en électrons**, sont formés par le béryllium et aluminium (excepté leurs fluorures).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le chlorure d'aluminium, par exemple, présente un réseau en couches, légèrement déformé, tandis que $AlBr_3$ cristallise en molécules Al_2Br_6. Dans l'état de vapeur, tous les trois sont dimères. $BeCl_2$ est polymérisé ; son réseau est formé par de chaînes infinies de groupes $BeCl_4$, où les atomes de chlore sont en pont (l'angle $ClBeCl = 98^0$) (Figure 5).

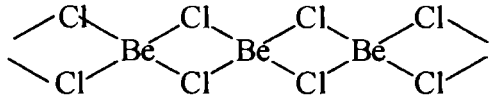


Figure 5. La structure du $BeCl_2$

Dans des halogénures, tels que SnX_2, $BiCl_3$, $PbCl_2$, les liaisons présentent un pourcentage de covalence et aussi d'ionicité.

Les halogénures des métaux de transition seront étudiés au chapitre de «Métaux».

4.7. COMPOSÉS OXYGÉNÉS DES HALOGÈNES

Les halogènes donnent tous plusieurs composés dont les propriétés, à formule identique, sont assez différentes. C'est pour cela qu'une étude individuelle s'impose.

4.7.1. Composés oxygénés du fluor

Sont bien connus le difluorure d'oxygène (OF_2) et le monofluorure d'oxygène (O_2F_2). Il y a d'autres fluorures d'oxygène cités dans la littérature, tels que O_2F et O_3F_2, mais sans savoir beaucoup de choses sur eux.

Difluorure d'oxygène, OF_2

Ce composé a été préparé en faisant réagir sur des solutions alcalines le fluor pur :

$$2NaOH + 2F_2 = OF_2 + 2NaF + H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

OF_2 est décomposé par la soude ; c'est pour cela qu'il faut rapidement l'éloigner du milieu de réaction :

$2NaOH + OF_2 = 2NaF + H_2O + O_2$

On peut le préparer aussi par l'électrolyse d'un fluorure d'hydrogène et potassium, KHF_2 en HF 80%.

Le fluorure d'oxygène est un gaz presque incolore, à odeur intense, très nocif, en produisant l'œdème pulmonaire. Peu soluble dans l'eau. Liquéfié, reçoit une coloration jaune. La molécule est triangulaire, $\sphericalangle FOF = 105^0$. Il se décompose suivant les réactions : $OF_2 \rightarrow F_2 + O$ $OF_2 \rightarrow F + FO$

OF_2 attaque le verre avec formation de SiF_4 et d'oxygène :

$$2OF_2 + SiO_2 \xrightarrow{200^0C} SiF_4 + 2O_2$$

L'eau réagit sur OF_2 lentement à la température ordinaire :

$OF_2 + H_2O = 2HF + O_2 + Q$; avec de la vapeur d'eau, il peut y avoir explosion.

Les hydracides le détruisent d'autant plus rapide que l'on passe de l'acide chlorhydrique à l'acide iodhydrique :

$2HCl + OF_2 = 2HF + Cl_2O$

$2HI + 3OF_2 + 2H_2O = 6HF + I_2O_5$

L'iodure de potassium réagit immédiatement, en donnant de l'iode :

$OF_2 + 4KI = 2KF + 2I_2 + K_2O$

$K_2O + I_2 = KI + KIO$

Le chlore, le brome et l'iode donnent des explosions avec formation des halogénures :

$3OF_2 + Br_2 = 2BrF_3 + 3/2O_2$

Les métaux sont attaqués par chauffage au rouge, en donnant des fluorures les plus fluorés :

$3OF_2 + 2Co = 2CoF_3 + 3/2O_2$

Les sels de Pb, de Mn, donnent les dioxydes correspondants :

$2OF_2 + PbCl_2 = PbO_2 + 2F_2 + Cl_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Monofluorure d'oxygène O_2F_2

Ce fluorure est préparé par action de la décharge électrique sur un mélange équimoléculaire d'oxygène et de fluor, à la température de l'air liquide (-165^{0}C), sous une pression de 15 mm Hg ou par la photolyse d'un mélange O_2/F_2 lorsqu'il se forme du fluor atomique qui attaque aisément l'oxygène.

Il apparaît comme un solide orange-rouge, fondant à –163^{0}C. Il bout à –57^0 C.

Ce composé est très instable en libérant de l'oxygène et du fluor. Cela imprime au composé un fort pouvoir oxydant et fluorant :

$O_2F_2 + ClF = ClF_3 + O_2$

$O_2F_2 + SF_4 = SF_6 + O_2$

$2O_2F_2 + HCl = ClF_3 + HF + 2O_2$

$4O_2F_2 + H_2S = SF_6 + 2HF + 4O_2$

4.7.2. Composés oxygénés du chlore

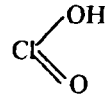
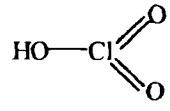
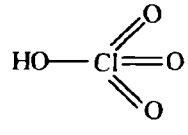
Le chlore est le seul halogène qui forme des composés ogygénés dans tous les états d'oxydation de I à VII. Quatre oxydes sont connus: Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6 et Cl_2O_7. Tous ces oxydes sont des composés endothermiques, instables, à cause de la petite différence entre les électronégativités du chlore et de l'oxygène.

On connaît les oxyacides dans les états d'oxydation impairs. Le modèle VSEPR explique bien leurs formules structurales (Tableau 11), tandis que celles des oxydes ne sont pas bien élucidées.

Les liaisons chlore-oxygène, formées par l'intermède des doublets électroniques de l'atome de chlore, possèdent un caractère de double liaison dû à la contribution d'une liaison p_π-d_π réalisée par le recouvrement d'une orbitale *p* complètement occupée de l'oxygène et une orbitale *d* libre du chlore, ce qui raccourcit la liaison.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau 11. Composés oxygénés du chlore

État d'oxydation	Oxyde	Acide
+I	Cl_2O	HClO Cl—OH
+III	-	$HClO_2$ 
+IV	ClO_2	-
+V	-	$HClO_3$ 
+VI	Cl_2O_6	-
+VII	Cl_2O_7	$HClO_4$ 

Tous ces composés oxygénés présentent des propriétés oxydantes. Le schéma suivant donne les valeurs des potentiels rédox (en V) pour divers couples impliquant les oxyacides, à pH = 0.

$$ClO_4^- \xrightarrow{+1,21} ClO_3^- \xrightarrow{+1,21} HClO_2 \xrightarrow{+1,65} HClO \xrightarrow{+1,58} Cl_2 \xrightarrow{+1,36} Cl^-$$

En utilisant l'équation de Nernst on peut ainsi prévoir la stabilité de chaque degré d'oxydation en fonction de pH et de déterminer le potentiel d'électrode de n'importe quel couple rédox de l'élément considéré.

On voit, par exemple, que le chlore ne dismute pas à pH = 0, car la différence entre le potentiel correspondant au couple où le chlore est oxydant et celui où le chlore est réducteur est négative : 1,36 – 1,58 < 0.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

À pH = 6, le potentiel du couple $HClO/Cl_2$ ($1/2Cl_2 + H_2O \leftrightharpoons HClO + H^+ + e^-$) calculé à l'aide de l'équation :

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot z \cdot pH$$ (n est le nombre d'électrons et z le nombre de protons mis en jeu) est égal à 1,173 V. La différence devenant positive il y a la possibilité de dismutation du chlore en milieu basique.

Oxyde de dichlore, Cl_2O

L'anhydride hypochloreux a été préparé par Balard, par déshydratation d'une solution d'acide hypochloreux à l'aide d'azotate de calcium ou d'anhydride phosphorique. L'oxyde rouge de mercure n'est pas attaqué que très lentement ; en échange, celui jaune, fraîchement précipité puis séché à basse température, est trop actif. C'est pour cela qu'il faut le calciner à 300^0C, sinon le dégagement de chaleur produit la décomposition de l'anhydride. On le recueillit sous forme de gaz qui peut être facilement liquéfié à -20^0C :

$$2Cl_2 + 2HgO(j) = Cl_2O + HgCl_2 \cdot HgO$$

La vapeur d'eau qui se forme est entraînée par un courant d'air et le Cl_2O est liquéfié dans un tube à -80^0C.

Dans des conditions normales, l'anhydride hypochloreux est un gaz jaune foncé, à odeur suffocante qui irrite les muqueuses. Il est très soluble dans l'eau (on peut en absorber à 0^0C plus de 200 fois, son volume), la solution ayant les propriétés de l'acide hypochloreux. Le gaz se condense en un liquide brun-rougeâtre, plus dense que l'eau, bouillant à 38^0/1atm. La structure de la molécule est angulaire, l'angle de valence étant de $110,8^0$ et la distance Cl-O égale à 1,70 Å.

Cl_2O est très instable surtout en présence des matières organiques et de la chaleur. Le Cl_2O réagit violemment avec la plupart des corps oxydables minéraux ou organiques. C'est le cas avec le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le carbone, l'urée etc. Par exemple:

$$S + Cl_2O = SOCl_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2S + 3Cl_2O + 5H_2O = 6HCl + 2H_2SO_4$

Un mélange de Cl_2O et d'hydrogène détone au contact d'une flamme ; il en est de même avec l'ammoniac, l'hydrogène sulfuré et le monoxyde d'azote :

$3Cl_2O + 10NH_3 = 2N_2 + 3H_2O + 6NH_4Cl$

$Cl_2O + 2H_2S = 2S + 2HCl + H_2O$

Le CS_2 réagit avec explosion selon la réaction :

$CS_2 + 3Cl_2O = 2SOCl_2 + COCl_2$

Les métaux sont transformés en chlorures ou en oxychlorures et en oxydes :

$2Pb + Cl_2O = PbCl_2 + PbO$

$2Ag + Cl_2O = 2AgCl + 1/2O_2$

$2Fe + 3Cl_2O = Fe_2O_3 + 3Cl_2$

Certains sulfures métalliques (Ba, Hg, Sn, Sb) donnent une explosion au contact au gaz: $BaS + 4Cl_2O = BaSO_4 + 4Cl_2$

Cl_2O avec l'anhydride nitrique donne, à la température de l'air liquide, $ClNO_3$ (nitrate de chlore) : $Cl_2O + N_2O_5 = 2ClNO_3$

Acide hypochloreux, HClO

L'acide hypochloreux pur n'a pas été isolé. Il n'existe qu'en solution aqueuse. On l'obtient par « l'hydrolyse » du chlore : $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$

L'équilibre est déplacé vers la droite en supprimant les ions Cl^- par formation d'un chlorure ou d'un oxychlorure insoluble :

$2Cl_2 + Ag_2O + H_2O = 2HClO + 2AgCl$

$2Cl_2 + 2HgO + H_2O = 2HClO + HgCl_2 \cdot HgO$

On obtient l'acide si on opère aussi en présence d'une base faible ou du carbonate correspondant :

$2Cl_2 + CaCO_3 + H_2O = 2HClO + CaCl_2 + CO_2$

Une solution diluée d'acide hypochloreux est incolore, ayant une odeur moins pénétrante que le chlore. Elle contient en équilibre l'acide et l'anhydride et aussi des produits de dissociation : H^+ et ClO^-.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut concentrer la solution dans le vide à basse température et à l'obscurité jusqu'à 25%, mais au-delà de cette concentration, l'acide se décompose très facilement en oxydant l'eau avec dégagement d'oxygène et de chlore mélangé d'un peu d'anhydride acide et de l'acide chlorique :

$2HClO \rightarrow Cl_2 + 1/2O_2 + H_2O$; $3HClO \rightleftharpoons 2HCl + HClO_3$

Certains catalyseurs (tels que les sels de cobalt, de manganèse, le noir de platine) favorisent cette réaction.

L'acide présente les mêmes propriétés oxydantes que l'anhydride. Ainsi, il oxyde le brome, l'iode, le soufre, les métaux, l'hydrogène sulfuré, les sels métalliques :

$5HClO + I_2 + H_2O = 2HIO_3 + 5HCl$

$3HClO + S + H_2O = H_2SO_4 + 3HCl$

$2HClO + Cu = CuCl_2 + H_2O + 1/2O_2$

$2Fe + 3HClO = Fe_2O_3 + 3HCl$

L'eau oxygénée détruit complètement l'acide :

$HClO + H_2O_2 = O_2 + HCl + H_2O$

Hypochlorites. Les sels de l'acide hypochloreux sont formés dans des différentes réactions en milieu aqueux : par la neutralisation de l'acide par une base ou par un carbonate ou par l'action du chlore sur les mêmes corps :

$Cl_2 + NaOH = NaCl + NaClO + H_2O$ $(t< 30^0C)$

$Cl_2 + Na_2CO_3 = NaCl + NaClO + CO_2$

L'action du chlore sur la chaux (CaO), ne forme pas l'hypochlorite, mais le chlorure de chaux :

$CaO + Cl_2 = CaOCl_2$

Ce composé ne se comporte pas comme un mélange de chlorure et d'hypochlorite de calcium. En effet, par l'action de l'alcool, on ne peut pas extraire le chlorure de calcium en quantité notable. Le dioxyde de carbone qui est sans action sur le chlorure, extrait à 70^0C (en présence d'humidité), la presque totalité du chlore présent dans le chlorure de chaux :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2$

On attribue souvent au chlorure de chaux la formule CaCl(ClO) qui est celle d'un sel mixte de calcium, des acides chlorhydrique et hypochloreux.

Les hypochlorites alcalins prennent aussi naissance au cours de l'électrolyse des chlorures en solutions aqueuses, par réaction secondaire anodique dans des conditions expérimentales déterminées :

$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$ (le mélange obtenu est connu sous le nom de « **eau de Javel** »).

Les solutions d'hypochlorites se comportent de la même manière que celles de l'acide hypochloreux en ce qui concerne leur grande réactivité. Elles sont des agents d'oxydation et de chloration. Ainsi, le soufre est oxydé jusqu'à H_2SO_4, l'iode jusqu'à HIO_3 :

$S + 3KClO + H_2O = H_2SO_4 + 3KCl$

$I_2 + 5KClO + H_2O = 2HIO_3 + 5KCl$

De même, SO_2, AsH_3 sont oxydés à H_2SO_4 et H_3AsO_4, respectivement :

$KClO + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + KCl$

$4KClO + AsH_3 = H_3AsO_4 + 4KCl$

Les cations Ni^{2+}, Co^{2+} donnent, en milieu alcalin, les oxydes hydratés :

$2NiCl_2 + NaClO + 4NaOH = Ni_2O_3 \cdot H_2O + 5NaCl + H_2O$

L'ammoniac et l'hydrazine sont oxydés jusqu'à l'azote :

$N_2H_4 + 2NaClO = N_2 + 2NaCl + 2H_2O$

On exprime commercialement le titre d'un chlorure décolorant par son degré chlorométrique. On désigne ainsi le nombre de litres de chlore auxquels équivaut pour le pouvoir oxydant, un litre d'eau de Javel ou 1 kg de chlorure de chaux. Une mole de NaClO capte par réduction deux électrons-grammes. Elle est donc équivalente à un atome d'oxygène soit deux atomes ou 22,4 l de chlore. Une solution normale d'hypochlorite a ainsi un degré chlorométrique de 11,2 l. C'est donc aussi la quantité de chlore libéré par l'action de l'HCl sur l'eau de Javel :

$NaClO + NaCl + 2HCl = 2NaCl + H_2O + Cl_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ou de n'importe quel acide sur le chlorure de chaux :

$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + Cl_2 + H_2O$

Acide chloreux, $HClO_2$

L'acide chloreux n'est connu qu'en solution ; il apparaît par acidification des solutions de chlorites. On l'obtient aussi par «l'hydrolyse » du ClO_2 ou par action de l'eau oxygénée sur ClO_2 :

$2ClO_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO_2 + HClO_3$

$2ClO_2 + H_2O_2 = 2HClO_2 + O_2$

L'acide peut se décomposer de plusieurs manières suivant les conditions (catalyseur, chaleur, concentration) :

$4HClO_2 = 3ClO_2 + 1/2Cl_2 + 2H_2O$

$3HClO_3 = 2HClO_3 + HCl$

En solution neutre et étendue la destruction de l'acide est beaucoup plus lente.

Il présente des propriétés oxydantes sur de diverses substances, comme : SO_2, H_2S, NH_3, N_2H_4, PH_3 etc.

$HClO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + HCl$

$3HClO_2 + 4NH_3 = 2N_2 + 3HCl + 6H_2O$

Les chlorites alcalins sont obtenus par l'action du ClO_2 sur les solutions alcalines :

$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$

Si on opère en présence d'eau oxygénée il n'y a que formation de chlorite :

$2ClO_2 + H_2O_2 + 2NaOH = 2NaClO_2 + 2H_2O + O_2$

Le $NaClO_2$ est connu sous le nom de **« textone »** utilisé comme agent de blanchiment. On l'obtient industriellement suivant les réactions :

$4ClO_2 + 4NaOH + Ca(OH)_2 + C = 4NaClO_2 + CaCO_3 + 3H_2O$

$Zn + 2ClO_2 = Zn(ClO_2)_2$

$Zn(ClO_2)_2 + 2NaOH = 2NaClO_2 + Zn(OH)_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les chlorites sont solubles dans l'eau (exception ceux de Pb et Ag), relativement stables dans milieu alcalin. Ils se décomposent rapidement en présence de différents catalyseurs, comme noir de platine, amiante platiné :

$2NaClO_2 = NaClO_3 + NaCl + 1/2O_2$

Les solutions de chlorites sont des oxydants, sauf en présence d'ozone :

$2NaClO_2 + O_3 + H_2O = 2ClO_2 + O_2 + 2NaOH$

L'iode, en solution acétique, est transformé en acide iodique, l'acide nitreux, en acide nitrique, l'acide sulfureux, en acide sulfurique, l'hydrazine en azote, les sels de Mn(II) en MnO_2 etc.

$2I_2 + 5NaClO_2 + 2H_2O + 5CH_3COOH = 4HIO_3 + 5CH_3COONa + 5HCl$

$N_2H_4 + NaClO_2 = N_2 + 2H_2O + NaCl$

$2MnSO_4 + NaClO_2 + 2NaOH = 2Na_2SO_4 + NaCl + 2MnO_2 + 2H_2O$

De nombreuses substances organiques sont oxydées par des chlorites en présence d'acide sulfurique. Les formiates et les oxalates donnent le dioxyde de carbone.

Les chlorites des métaux lourds mélangés à de nombreuses substances donnent lieu à des réactions explosives, même à l'état solide ; c'est le cas du chlorite de plomb ou celui d'argent avec le soufre, le phosphore rouge, le carbone etc.

$Pb(ClO_2)_2 + 2S = PbCl_2 + 2SO_2$

Dioxyde de chlore, ClO_2

Cet oxyde endothermique peut être obtenu soit par action du chlore sur le chlorate d'argent à 70^0C, soit par action d'acide sulfurique sur un chlorate :

$2AgClO_3 + Cl_2(sec) = 2AgCl + 2ClO_2 + O_2$

$KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_3$

$3HClO_3 = 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$ (réaction de dismutation)

Comme le ClO_2 se stabilise en milieu carbonique, la réaction du $KClO_3$ avec H_2SO_4 en présence d'acide oxalique est plus indiquée :

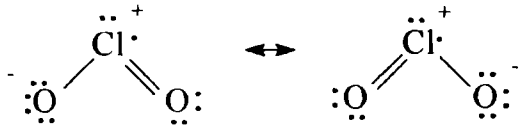
$2KClO_3 + H_2SO_4 + H_2C_2O_4 = 2ClO_2 + K_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un procédé commode utilisé surtout en laboratoire consiste en oxydation de l'acide chloreux ou d'un chlorite par un hypochlorite ou par le chlore :

$2HClO_2 + NaClO = 2ClO_2 + NaCl + H_2O$

Dans des conditions normales, le dioxyde de chlore est un gaz jaune orange, d'odeur désagréable. Il se condense facilement en un liquide rouge brun qui bout à $+11^0C$. Le liquide se congèle en donnant des cristaux rouges qui fondent à -59^0C. Il se décompose avec explosion par élévation de la température (au-dessus de 100^0C). Bien que la molécule possède un électron non-apparié (étant donc paramagnétique), il ne manifeste aucune tendance de dimérisation. La structure de la molécule est angulaire, avec la distance Cl-O de 1,47Å et l'angle OClO de 118^0 :



C'est un anhydride mixte, en formant avec l'eau, deux acides :

$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$

Le dioxyde de chlore est **un puissant agent d'oxydation et de chloration**. Il donne une inflammation et parfois une explosion, dès la température ordinaire, avec de nombreux corps : soufre, phosphore, métaux, hydracides, composés organiques etc.

$2ClO_2 + 4S = S_2Cl_2 + 2SO_2$ $\quad ClO_2 + P + 2H_2O = H_3PO_4 + HCl$

$2ClO_2 + Ni = Ni(ClO_2)_2$ $\quad 2ClO_2 + H_2O_2 = 2HClO_2 + O_2$

$ClO_2 + HI = 1/2I_2 + HClO_2$ $\quad 3HClO_2 + 2HI = 2HIO_3 + 3HCl$ et à la fin :

$5HI + HIO_3 = 3I_2 + 3H_2O$

Le dioxyde de chlore joue **le rôle de réducteur** vis-à-vis du permanganate de potassium, en passant en chlorate :

$3ClO_2 + KMnO_4 + 2KOH = 3KClO_3 + MnO_2 + H_2O$

Acide chlorique, $HClO_3$

On l'obtient habituellement par action d'un acide sur un chlorate, qui donne avec le cation un sel insoluble :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_3 + BaSO_4$

$2KClO_3 + H_2[SiF_6] = K_2[SiF_6] + 2HClO_3$

L'acide formé en solution peut être concentré dans le vide jusqu'à une teneur de 40%. Lorsqu'on tente de le concentrer davantage il se décompose avec explosion, le dioxyde de chlore en étant la cause indirecte :

$HClO_3 = HCl + 3/2O_2$

$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$

Les solutions aqueuses sont incolores ayant des **propriétés acides** en même temps que des **propriétés oxydantes**. Ainsi, il peut oxyder l'iode, le soufre, les métaux (on observe à la fois la substitution du métal à l'hydrogène de l'acide avec formation du chlorate) :

$HClO_3 + S + H_2O = H_2SO_4 + HCl$

$5HClO_3 + 3I_2 + 3H_2O = 6HIO_3 + 5HCl$

Le fer, le nickel, l'étain, le cuivre donnent des chlorates, tandis que le magnésium, le zinc, l'argent, l'aluminium peuvent aussi réduire l'acide. La réduction de l'acide par des métaux ne peut pas toujours être considérée comme due à l'hydrogène naissant. On a mis, en effet, en évidence la formation d'oxydes métalliques. Ainsi, le cuivre se recouvre d'une couche superficielle d'oxyde cuivreux quand on le plonge dans une solution normale et froide d'acide. Cet oxyde est transformé en chlorure cuivreux (CuCl) qui est rapidement oxydé en chlorure de cuivre(II)

Le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré, l'acide nitreux, les sulfures, réduisent l'acide:

$HClO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + HCl$

$4HClO_3 + 3H_2S = 3H_2SO_4 + 4HCl$

$HClO_3 + 3HNO_2 = HCl + 3HNO_3$

L'acide peut jouer le rôle de **réducteur** vis-à-vis de l'ozone ou d'oxygène activé :

$HClO_3 + O_3 = HClO_4 + O_2$, l'oxydation se fait par le dioxyde de chlore qui provient de l'acide chlorique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les chlorates peuvent être obtenus par action de l'acide sur les métaux, les oxydes, les hydroxydes ou sur les carbonates. On peut les obtenir aussi par l'action du chlore sur les hydroxydes, en solutions concentrées et chaudes ($t > 30^0C$) :

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

Cette réaction est utilisée aussi en industrie, en électrolysant des solutions aqueuses de chlorures, à température élevée.

Les chlorates sont thermiquement fragiles. Leur pyrolyse libère de l'oxygène et du chlore :

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl \qquad 2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Ils sont des oxydants énergiques dû à la facilité avec laquelle perdent leur oxygène. Le soufre, le phosphore, l'iode, par frottement avec le chlorate de potassium, explosent :

$$2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2 \qquad 2KClO_3 + I_2 = 2KIO_3 + Cl_2$$

L'ammoniac et le monoxyde d'azote sont oxydés jusqu'au nitrate :

$$3KClO_3 + 2NH_3 = 2KNO_3 + KCl + Cl_2 + 3H_2O$$

C'est pour cela que le $KClO_3$ étant non-hygroscopique est utilisé pour la fabrication d'explosifs et pour des allumettes. Le bout de l'allumette est formé de $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, S, ZnO, du verre broyé, Pb_3O_4 (minium) et de la colle. La pâte de la boîte est composée du phosphore rouge, Sb_2S_3, Pb_3O_4 , de la craie, ZnO, du verre broyé et de la colle.

Les chlorates de baryum, de strontium et aussi celui de potassium sont employés en pyrotechnie pour feux d'artifices aux effets et aux couleurs diverses (les feux de Bengale).

Trioxyde de chlore, ClO_3 (Cl_2O_6)

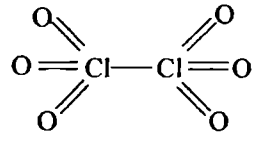
Cet oxyde a été préparé pour la première fois par Bodenstein, par l'action de la lumière solaire sur un mélange d'oxygène ozonisé et du chlore ou en soumettant du dioxyde de chlore au rayonnement d'une lampe électrique à incandescence, à 8^0C. Il se condense sur les parois du récipient sous forme de gouttes huileuses d'un rouge foncé :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Cl_2 + 2O_3 = Cl_2O_6$

$3ClO_2 \rightarrow Cl_2O_6 + 1/2Cl_2$

Cet oxyde est dimère. Les déterminations spectrales indiquent une structure symétrique formée par deux pyramides trigonales liées par un sommet :



Ayant une faible conductibilité on peut considérer qu'il existe sous forme ionique : $ClO_2^+ClO_4^-$.

À l'état de vapeur il est totalement dissocié en monomère, paramagnétique. La dissociation thermique commence dès 15^0C : $2ClO_3 \rightarrow Cl_2 + 3O_2$

Il est soluble dans l'eau et dismute, aussi qu'en solution alcaline, en donnant un mélange de chlorate et perchlorate :

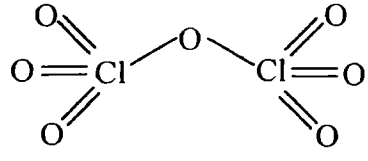
$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_4 + HClO_3$ $\quad Cl_2O_6 + 2NaOH = NaClO_3 + NaClO_4 + H_2O$

Heptaoxyde de dichlore, Cl_2O_7

Cet oxyde peut être obtenu par déshydratation de l'acide perchlorique en présence de P_2O_5 :

$2HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + 2HPO_3$

Le mélange est fait à basse température (-10^0C), puis distillé très lentement, en obtenant un liquide incolore, huileux. La structure proposée sur la base du spectre Raman est la suivante :



C'est le plus stable des oxydes du chlore. Il se décompose quand même au contact d'une flamme ou par choc. Il est l'anhydride de l'acide perchlorique. Bien qu'il

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soit assez stable, il présente des **propriétés oxydantes** : ainsi, l'iode est transformé en I_2O_5 :

$$7I_2 + 5Cl_2O_7 = 7I_2O_5 + 5Cl_2$$

Acide perchlorique, $HClO_4$

Étant plus stable que l'acide chlorique, il peut être obtenu par l'action d'un certain nombre d'acides sur les perchlorates :

$$NaClO_4 + HCl = HClO_4 + NaCl$$

Cette méthode est basée sur la faible solubilité du NaCl dans HCl. Si on distille, sous pression réduite, les solutions aqueuses concentrées en présence d'un excès d'acide sulfurique, on obtient l'acide anhydre, très corrosif. Il est soluble dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur. À la teneur de 72% il se forme un azéotrope. À l'état anhydre on admet qu'il est associé par liaisons hydrogène. Il se décompose lentement à la température ordinaire, même dans l'obscurité, en prenant une coloration jaune, puis brune ou rouge foncée :

$$2HClO_4 \rightarrow Cl_2O_7 + H_2O \qquad Cl_2O_7 \rightarrow 2ClO_2 + 3/2O_2$$

Il n'est pas oxydant à froid malgré une tension redox élevée, par suite de la lenteur de la réaction. Ainsi, l'hydrogène naissant est sans action sur lui, ce qui lui permet de dissoudre un certain nombre de métaux à l'état de perchlorates (Zn, Fe). En échange, à l'ébullition, c'est un fort oxydant :

$$5HClO_4 + 8P = 5HCl + 4P_2O_5$$

$$HClO_4 + 4Ti_2(SO_4)_3 + 4H_2SO_4 = HCl + 8Ti(SO_4)_2 + 4H_2O$$

L'acide perchlorique donne des réactions violentes avec le SO_3 dans un solvant inerte ($CHCl_3$), en formant $HClO_4 \cdot 2SO_3$. Il se comporte comme un acide fort en déplaçant les autres acides de leurs sels : $NaNO_3 + HClO_4 = HNO_3 + NaClO_4$

Les solutions concentrées de l'acide sont utilisées pour attaquer les aciers lorsqu'on donne parfois des explosions à cause de la formation des mélanges gazeux explosifs.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Perchlorates. Les sels de l'acide perchlorique sont obtenus par l'action de l'acide sur les métaux, les oxydes, les hydroxydes et sur différents sels. On peut aussi les obtenir par électrolyse des solutions aqueuses de chlorures à hautes températures (environ 70^0 C), avec une forte densité de courant à l'anode.

Ils sont très oxydants, mais seulement à chaud ou par amorçage. Mélangés à des paraffines, ils détonent sous l'influence d'une amorce de fulminate. Le perchlorate d'ammonium est un explosif dit « de sûreté », employé dans les mines grisouteuses, en raison de la température peu élevée que donne sa décomposition explosive :

$2NH_4ClO_4 \rightarrow 2HCl + N_2 + 3H_2O + 5/2O_2$

Le perchlorate de potassium est peu soluble dans l'eau, encore moins, dans l'alcool. C'est pour cela qu'il est utilisé pour le dosage du potassium par voie gravimétrique. Bien qu'ils soient plus stables que les chlorates, ils se décomposent quand même aux températures plus élevées, le plus souvent après fusion, avec formation de chlorures et d'oxygène.

Certains perchlorates se séparent de leurs solutions comme hydrates : $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Par chauffage, ils se décomposent différemment :

$LiClO_4 \cdot 3H_2O = LiClO_4 + 3H_2O$; $\quad LiClO_4 = LiCl + 2O_2$

$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O = 2HClO_4 + Mg(OH)_2 + 4H_2O$

On connaît aussi des perchlorates complexes tels que : $Na[Fe(ClO_4)_4] \cdot 6H_2O$, $Na[Al(ClO_4)_4] \cdot 6H_2O$, $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$ etc.

Tétraoxyde de chlore, ClO_4

Ce composé a été mis en évidence par la réaction entre le perchlorate d'argent et l'iode, en solution inerte (éther). La solution obtenue, après séparation de l'iodure d'argent, réagit avec l'eau pour donner de l'acide perchlorique :

$2AgClO_4 + I_2 = 2AgI + 2ClO_4$ (éther);

$2ClO_4 + H_2O = 2HClO_4 + 1/2O_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.7.3. Composés oxygénés du brome

Le brome forme moins de composés oxygénés que le chlore. Les plus connus sont : Br_2O, $HBrO$, BrO_2, $HBrO_3$, $HBrO_4$.

Oxyde de dibrome, Br_2O

L'anhydride hypobromeux peut être obtenu par une méthode semblable à celle de l'anhydride hypochloreux, par passage de la vapeur de brome sur l'oxyde de mercure. Mais, ici, les conditions de préparation ont plus d'importance que pour le chlore et les rendements restent faibles. Ils sont supérieurs si on agite l'oxyde de mercure avec une solution de brome dans CCl_4 :

$$2Br_2 + 2HgO = Br_2O + HgBr_2 \cdot HgO$$

Dissous dans le CCl_4, il s'y conserve longtemps, à l'obscurité, même s'il est relativement concentré. Mais il attaque peu à peu le solvant, même à froid :

$$Br_2O + CCl_4 = Br_2 + Cl_2 + COCl_2$$

Br_2O est un liquide brun foncé qui se solidifie à -17^0C et se sublime avant de se décomposer. Il n'est stable qu'au-dessous de -40^0C, donc à l'état solide. La solution diluée, agitée avec une solution de soude donne quantitativement l'hypobromite à 0^0C. Quand il est concentré et tiède, on obtient le bromate :

$$Br_2O + 2NaOH = 2NaBrO + H_2O$$

$$3Br_2O + 6NaOH = 2NaBrO_3 + 4NaBr + 3H_2O$$

Il présente les mêmes propriétés oxydantes que le brome.

Acide hypobromeux, HBrO

On ne le connaît qu'en solution diluée. Il peut être préparé de la même manière que HClO.

La formation de cet acide par hydrolyse du brome est favorisée par l'absence d'ions Br^- (qui forment des bromures insolubles) :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Br_2 \rightleftharpoons Br^+ + Br^-$; $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$Br^+ + Br^- + H^+ + OH^- \rightleftharpoons HBrO + H^+ + Br^-$

Donc l'ion BrO^- est stabilisé en milieu neutre ou alcalin, l'équilibre étant déplacé vers la droite en éliminant les ions Br^-, comme dans le cas du chlore, par Ag_2O ou HgO :

$2Br_2 + 2HgO + H_2O = 2HBrO + HgBr_2 \cdot HgO$

C'est un acide faible, même plus faible que l'acide carbonique ou l'acide sulfhydrique. Il est très instable. Conservé sans précautions contre l'action photochimique de la lumière de jour, il se décompose facilement, surtout s'il est tiède et concentré, en donnant de l'oxygène et du brome :

$2HBrO \rightarrow 2H^+ + 2Br^- + O_2$ (réaction catalysée par les sels de cuivre or de cobalt)

$HBrO + HBr = Br_2 + H_2O$

À l'obscurité, l'acide peut se décomposer suivant la réaction :

$5HBrO = 2Br_2 + HBrO_3 + 2H_2O$

et qui, combinée à l'équation d'hydrolyse du brome, donne :

$3HBrO \rightleftharpoons HBrO_3 + 2H^+ + 2Br^-$

En milieu acide, le potentiel d'oxydoréduction de l'acide hypobromeux suivant la réaction :

$HBrO + H^+ + e^- \rightarrow 1/2Br_2 + H_2O$ est égal à 1,59V.

En milieu basique :

$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$ correspond à 0,76V.

La valeur du pH est celle qui détermine le mode dominant de l'acide. Il peut donc réagir comme agent de bromuration surtout en milieu acide et d'oxydation, en milieu alcalin. La présence des sels d'argent ou de plomb catalyse cette dernière réaction en éliminant les ions réducteurs Br^-.

Hypobromites. Les sels de l'acide sont obtenus à partir du brome et des solutions alcalines, à froid :

$Br_2 + 2NaOH = NaBr + NaBrO + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'oxydation d'un bromure par électrolyse donne aussi un hypobromite.

Les solutions d'hypobromite, toujours alcalines par suite de l'hydrolyse, possèdent la plupart des caractères propres à l'acide, c'est-à-dire sont des oxydants. Ainsi, les sels ferreux passent à l'hydroxyde ferrique, ceux de manganèse(II) à l'état de MnO_2 ou de MnO_4^-, l'eau oxygénée à l'oxygène, l'urée en carbonate et azote etc :

$KBrO + MnSO_4 + 2KOH = MnO_2 + K_2SO_4 + KBr + H_2O$

$KBrO + H_2O_2 = KBr + O_2 + H_2O$

$6KBrO + 2CO(NH_2)_2 + 4KOH = 2K_2CO_3 + 2N_2 + 6KBr + 6H_2O$

Dioxyde de brome, BrO_2

Cet oxyde résulte par action de la décharge électrique à basse température et faible pression dans un mélange de Br_2 et O_2. Il se forme un composé solide, jaunâtre qui se décompose, en ses éléments, au-dessus de 0 ^0C et à la pression atmosphérique.

Par action d'un hydroxyde il y a formation d'un bromure et d'un bromate :

$6BrO_2 + 6NaOH = NaBr + 5NaBrO_3 + 3H_2O$

Acide bromique, $HBrO_3$

Il existe seulement en solution diluée. On peut l'obtenir par la décomposition spontanée des solutions d'acide hypobromeux :

$3HBrO \rightarrow HBrO_3 + 2HBr$

Cette réaction est secondée d'une autre, entre $HBrO_3$ et HBr, qui donne du brome, à cause du caractère réducteur du HBr :

$HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O$

L'action du chlore, du fluor ou de l'anhydride hypochloreux sur l'eau de brome, fournit de l'acide bromique pur :

$Br_2 + 5F_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HF$

$Br_2 + 5Cl_2O + H_2O = 2HBrO_3 + 5Cl_2$

L'électrolyse de l'eau de brome, conduit au même résultat.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Il n'est pas trop stable, mais on peut le concentrer dans le vide jusqu'à 50%, lorsqu'il correspond à une composition $HBrO_3/H_2O$ = 1/7. Dans des conditions normales, la concentration maximale est de 14%. Au-dessus de là, il se décompose :

$4HBrO_3 = 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O$

C'est un acide fort et aussi un bon oxydant. Il transforme le soufre en dioxyde de soufre, l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux en acide sulfurique, l'acide nitreux en acide nitrique, l'iodure en iode etc.

$2HBrO_3 + 3S = 3SO_2 + 2HBr$

$4HBrO_3 + 3H_2S = 3H_2SO_4 + 4HBr$

$5HBr + HBrO_3 = 3Br_2 + 3H_2O$

En présence de l'eau :

$6HBrO_3 + 5S + 2H_2O = 5H_2SO_4 + 3Br_2$

L'oxydation des hydracides est une réaction réversible:

$HBrO_3 + 2HCl \rightleftharpoons 2HClO + HBrO$ et la transformation globale est :

$2HBrO_3 + 10HCl = Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O$

Bromates. La dismutation des hypobromites est plus rapide que celle des hypochlorites :

$3NaBrO = 2NaBr + NaBrO_3$

On peut obtenir directement le bromate, en dissolvant le brome dans une solution alcaline chaude :

$3Br_2 + 6NaOH = NaBrO_3 + 5NaBr + 3H_2O$

En solution acide on observe la réaction inverse, le bromure étant oxydé par le bromate avec formation du brome.

On sépare les bromates, en général moins solubles que les bromures, par cristallisation. À l'exception du $LiBrO_3$ qui cristallise comme $LiBrO_3 \cdot H_2O$, tous les bromates ayant un cation monovalent sont anhydres. Ceux des métaux alcalino-terreux et celui de plomb sont mono-hydratés et, ceux de la série magnésienne, hexa-hydratés. Ils se décomposent vers 300^0C, en libérant de l'oxygène :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$MBrO_3 \rightarrow MBr + 3/2O_2$

Le bromate d'ammonium se décompose de manière explosive :

$2NH_4BrO_3 \rightarrow N_2 + Br_2 + O_2 + 4H_2O$

La facilité de décomposition des bromates par chaleur, en fait des oxydants parfois brutaux vis-à-vis de métaux, de non-métaux et de composés sous-oxygénés. Une goutte d'eau peut parfois provoquer la réaction, sans chauffage. C'est le cas pour un mélange intime de bromate, bien sec, avec du soufre, du sélénium ou du tellure :

$2KBrO_3 + 3S = 2KBr + 3SO_2$

Acide perbromique, $HBrO_4$

En 1968 on a trouvé que l'acide et ses sels pourraient être préparés à partir des bromates dans des conditions fortes oxydantes. Le premier oxydant utilisé a été un composé d'un gaz rare, XeF_2 :

$NaBrO_3(aq) + XeF_2(aq) + H_2O(l) \rightarrow NaBrO_4\ (aq) + 2HF(aq) + Xe(g)$

On a trouvé qu'ils sont assez stables ; par exemple, $KBrO_4$ se décompose à partir de 275^0C. Les bromates sont des oxydants plus forts que les chlorates et les iodates, mais en solution diluée la réaction se produit lentement (ils ne peuvent pas oxyder Cl^-).

L'acide libre est stable seulement en solution, jusqu'à la concentration 6 M.

4.7.4. Composés oxygénés de l'iode

L'iode fournit une série assez complexe de composés oxygénés qui résultent notamment de l'action de l'ozone sur l'iode. Les composés oxygénés les plus connus sont : HIO, I_2O_4, I_4O_9, I_2O_5, HIO_3. Sauf ceux-là, l'iode forme un nombre d'acides (sans correspondance aux autres halogènes), dits acides periodiques (HIO_4, $H_4I_2O_9$, H_3IO_5, H_5IO_6) et aussi des composés où l'iode joue le rôle de cation.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'acide hypoiodeux, HIO

Si l'on ne connaît pas l'oxyde de diiode, I_2O, au moins peut-on préparer, en solution diluée, l'acide hypoiodeux. La méthode est analogue à celle pour la préparation des acides hypochloreux et hypobromeux, mais cette fois, on peut le concentrer en vide, sa stabilité étant plus grande.

$2HgO + 2I_2 + H_2O = 2HIO + HgI_2 \cdot HgO$

$3HIO = HIO_3 + 2HI$

$HIO_3 + 5HI = I_2 + 3H_2O$

Le HgO peut-être remplacé par Ag_2O, Ag_2CO_3, Ag_2SO_4.

L'acide peut être obtenu aussi par l'hydrolyse de l'iode :

$I_2 + H_2O \rightarrow H^+ + I^- + HIO$

L'alcalinité stabilise l'acide que les ions I^- le font rétrograder et c'est pour cela qu'on doit le préparer à partir de l'oxyde d'un métal, dont l'iodure est insoluble.

HIO est un acide amphotère et peut donc s'ioniser de deux manières :

$IO^- + H^+ \rightleftharpoons HIO \rightleftharpoons I^+ + OH^-$

Sa constante de basicité est environ 10 fois supérieure à sa constante d'acidité. Les solutions aqueuses ont une odeur safranée.

Il présente des propriétés oxydantes soit sur les composés organiques, soit minéraux :

$6HIO + CO(NH_2)_2 = CO_2 + N_2 + 3I_2 + 5H_2O$

$2HIO + H_2O_2 = I_2 + O_2 + 2H_2O$

Hypoiodites. L'iode en solution alcaline est hydrolysé :

$I_2 + 2NaOH = NaIO + NaI + H_2O$

On peut remplacer l'hydroxyde, par un carbonate alcalin.

Les hypoiodites sont fortement hydrolysés en solution et le liquide donne une réaction alcaline et a l'odeur de l'acide libre. À cause de cette hydrolyse, les hypoiodites présentent les caractères de l'acide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ils peuvent oxyder les sels de Mn(II), de Co(II), le $S_2O_3^{2-}$ etc :

$MnSO_4 + KIO + 2KOH = MnO_2 + KI + H_2O + K_2SO_4$

$Na_2S_2O_3 + 4NaIO + 2NaOH = 2Na_2SO_4 + 4NaI + H_2O$

Pentaoxyde de diiode, I_2O_5

C'est l'oxyde le plus stable de l'iode. On peut le préparer par l'oxydation de l'iode par le dioxyde de chlore ou par l'acide nitrique fumant :

$2I_2 + 5ClO_2 = 2I_2O_5 + 5/2Cl_2$

$3I_2 + 10HNO_3 = 10NO + 3I_2O_5 + 5H_2O$

La déshydratation de l'acide iodique par la chaleur donne l'anhydride :

$2HIO_3 \rightarrow I_2O_5 + H_2O$

L'oxyde est un solide cristallin, blanc, déliquescent à l'air humide, très soluble dans l'eau, en se transformant en HIO_3. La décomposition thermique commence d'une manière sensible vers 200-300^{0}C ; il ne peut donc, ni fondre, ni se volatiliser.

Bien qu'il soit assez stable, il joue le rôle d'oxydant vis-à-vis de l'hydrogène, du soufre, du carbone, de l'ammoniaque, du dioxyde de soufre, des matières organiques, en passant en iode :

$2I_2O_5 + 5S = 2I_2 + 5SO_2$

$3I_2O_5 + 10NH_3 = 3I_2 + 5N_2 + 15H_2O$

Une réaction plus importante de cet oxyde est celle avec le monoxyde de carbone :

$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$

connue sous le nom de « **réaction de Ditte** », utilisée pour le dosage du CO dans l'air.

Acide iodique, HIO_3

L'iode peut être oxydé par l'ozone, par l'acide nitrique, par le chlore jusqu'à l'acide iodique :

$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$

$I_2 + 5O_3 + H_2O = 2HIO_3 + 5O_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$

L'acide iodique se présente sous deux formes cristallines distinctes, au système orthorhombique : une forme dans laquelle les ions IO_3^- forment des chaînes de pyramides aplaties reliées entre elles par liaisons hydrogène et une autre forme, difficile de l'obtenir, sous forme de lamelles hexagonales. Il est soluble dans l'eau et assez stable à l'état pur. La lumière solaire le décompose lentement, même à froid. À partir de 30^0C commence la déshydratation et au-delà 110^0C, l'acide ne peut plus exister.

En dehors de sa fonction acide, il possède un caractère oxydant vis-à-vis de non-métaux, tels que le soufre, le phosphore, l'arsenic, le carbone, ainsi que vis-à-vis de métaux (Mg, Al). D'autres métaux (Zn, Fe, Cd) dégagent de l'hydrogène. Il peut être réduit aussi par des hydracides (HI, H_2S) ou par NO.

$6HIO_3 + 5S + 2H_2O = 3I_2 + 5H_2SO_4$

$6HIO_3 + 10Al = 3I_2 + 5Al_2O_3 + 3H_2O$

$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$ (de même avec les autres hydracides)

$3HIO_3 + 5NO + H_2O = I_2 + 5HNO_3$

Beaucoup de substances organiques (l'essence de térébenthine, l'alcool, la paraffine, les acides) sont oxydées surtout à chaud et en solutions concentrées :

$2HIO_3 + 5(COOH)_2 = 10CO_2 + 6H_2O$

Il est utilisé contre l'hémorragie puisqu'il coagule l'albumine du sang.

Iodates. On peut les obtenir par action de l'iode sur les alcalis, à chaud :

$3I_2 + 6NaOH = NaIO_3 + 5NaI + 3H_2O$

Ils sont beaucoup plus stables que les chlorates, mais la chaleur les décompose cependant, avec formation d'iodures et dégagement d'oxygène. Les iodates des métaux alcalins et alcalino-terreux, sauf ceux de calcium et de magnésium, se transforment en periodates :

$4NaIO_3 \rightarrow 3NaIO_4 + NaI$

$Ca(IO_3)_2 \rightarrow CaO + I_2 + 5/2O_2$

Ils sont des oxydants moins forts que les chlorates :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2NaIO_3 + 5SO_2 + 8NaOH = I_2 + 5Na_2SO_4 + 4H_2O$

$KIO_3 + 4(NH_2OH \cdot H_2SO_4) = N_2O + N_2 + KI + 6H_2O + 4H_2SO_4$

(sulfate d'hydroxylamine)

$2KIO_3 + 3N_2H_4 = 3N_2 + 2KI + 6H_2O$

Par contre, en présence des oxydants plus forts qu'eux (Cl_2, $S_2O_8^{2-}$), les iodates sont oxydés :

$NaIO_3 + Cl_2 + 4NaOH = Na_3H_2IO_6 + 2NaCl + H_2O$

$NaIO_3 + Na_2S_2O_8 + H_2O = NaIO_4 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$

Acides periodiques

À l'anhydride periodique inconnu, I_2O_7, correspondent au moins quatre acides periodiques, certains connus seulement par leurs sels :

$I_2O_7 \cdot H_2O$ $(H_2I_2O_8)$ HIO_4 – l'acide métaperiodique

$I_2O_7 \cdot 2H_2O$ $H_4I_2O_9$ – l'acide dimésoperiodique

$I_2O_7 \cdot 3H_2O$ $(H_6I_2O_{10})$ H_3IO_5 - l'acide mésoperiodique

$I_2O_7 \cdot 5H_2O$ $(H_{10}I_2O_{12})$ H_5IO_6 – l'acide paraperiodique ou orthoperiodique

Seulement HIO_4 et H_5IO_6 ont été isolés. Les autres sont connus soit en solutions, soit par leurs sels : Par exemple : Ag_3IO_5, $Pb_3(IO_5)_2$, $Na_3H_2IO_6$, $Na_2H_3IO_6$, Ag_5IO_6, $Ca_5(IO_6)_2$.

On obtient directement l'acide orthoperiodique par oxydation anodique de l'acide iodique. Un periodate triacide de sodium correspondant à cet acide se forme quand on oxyde par le chlore, une solution alcaline d'iodate :

$3I_2 + 6NaOH = NaIO_3 + 5NaI + 3H_2O$

$NaIO_3 + Cl_2 + 3NaOH = Na_2H_3IO_6 + 2NaCl$

Si on ajoute à la suspension de paraperiodate de sodium une solution chaude de nitrate d'argent, il se forme dimézoperiodate d'argent :

$2Na_2H_3IO_6 + 4AgNO_3 = Ag_4I_2O_9 + 4NaNO_3 + 3H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut mettre en liberté l'acide en passant par le sel de baryum qu'on le traite par H_2SO_4. Cet acide peut être déshydraté dans le vide en donnant à 80^0C l'acide dimézoperiodique ou à 100^0C, l'acide métaperiodique :

$$2H_5IO_6 \rightarrow H_4I_2O_9 + 3H_2O$$

$$H_5IO_6 \rightarrow HIO_4 + 2H_2O$$

Tous ces acides présentent des propriétés oxydantes. Par exemple :

$$5HIO_4 + I_2 + H_2O = 7HIO_3$$

$$HIO_4 + 4H_2SO_3 = 4H_2SO_4 + HI$$

$$3HIO_4 + 8Fe = 4Fe_2O_3 + 3HI$$

4.8. COMPOSÉS CATIONIQUES DE L'IODE

Sels de l'iode (I). Les ions I^+ sont difficilement à les mettre en évidence, à cause de leur instabilité.

La conductivité très faible de l'iode fondu où le seul équilibre ionique imaginable serait $I_2 \rightleftharpoons I^+ + I^-$ est due au fait qu'il est fortement déplacé vers la gauche par la rareté de ces mêmes ions.

En solution il y a l'équilibre:

$$I^+ + I^- + H^+ + OH^- \rightleftharpoons HIO + H^+ + I^-$$

La concentration des ions I^+ peut devenir importante dans un milieu contenant des molécules inertes ayant des atomes donneurs tels que l'oxygène ou l'azote. C'est le cas de la pyridine qui forme deux types d'ions : IPy^+ et IPy_2^+ :

$$I_2 + nPy = IPy_n^+ + I^-$$

C'est en cherchant à préparer des radicaux d'acides organiques, $RCOO^-$ ou minéraux, qu'on a découvert les sels d'iode (I) :

$$2Ag(RCOO) + I_2 = AgI + I{\cdot}Ag(RCOO)_2$$

En remplaçant le sel organique par le nitrate d'argent, on peut obtenir INO_3 :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$I_2 + AgNO_3 + Py = AgI + INO_3 \cdot Py$

En passant ce sel d'iode sur une résine échangeur d'ions, on obtient I_2SO_4.

L'hydrolyse lente de ces sels donne l'hydroxyde d'iode pyridyné qui se transforme après, en iodate de pyridine :

$INO_3 \cdot Py + H_2O = (IPy)OH + HNO_3$

$5(IPy)OH \rightarrow 2I_2 + Py \cdot HIO_3 + 2H_2O + 4Py$

L'ion I^+ manifeste des propriétés oxydantes vis-à-vis des iodures, en solutions alcooliques, ou des sulfites :

$INO_3 + KI = I_2 + KNO_3$

$2INO_3 + Na_2SO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HNO_3 + I_2$

Sels de l'iode (III). La condition nécessaire pour obtenir l'ion I^{3+} est d'opérer en milieu oxydant et anhydre. Cela est indispensable pour éliminer les électrons de l'iode et d'éviter l'hydrolyse du produit.

Par exemple, l'oxydation de l'iode, dissous dans l'anhydride acétique, par l'acide nitrique concentré, donne **l'acétate d'iode(III) :**

$3I_2 + 9(CH_3CO)_2O + 6HNO_3 = 6I(CH_3COO)_3 + 6NO + 3H_2O$

Ce composé se présente sous forme des cristaux incolores, altérables à l'air humide, décomposables dès 60^0C et explosant à 140^0C.

L'iodate d'iode(III), $I(IO_3)_3$, ou I_2O_4 est obtenu par action de l'ozone sur l'iode :

$I_2 + 9O_3 = I(IO_3)_3 + 9O_2$

On connaît aussi $I(ClO_4)_3$, $I(PO_4)_3$, $I(NO_3)_3$.

Les sels d'iode(III) sont plus facilement hydrolysés que ceux d'iode(I) :

$IPO_4 + 3H_2O = I(OH)_3 + H_3PO_4$

$5I(OH)_3 \rightarrow 3HIO_3 + I_2 + 6H_2O$

Tous ces composés sont des bons oxydants en se transformant en HI :

$IPO_4 + 2H_2SO_3 + 2H_2O = HI + H_3PO_4 + 2H_2SO_4$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sels d'iodyle, IO^+. Le nitrate d'iodyle, $IO(NO_3)$, est obtenu en oxydant l'iode par l'acide nitrique anhydre :

$$I_2 + 4HNO_3 = 2IO(NO_3) + 2NO + 2H_2O$$

$$2IO(NO_3) \rightarrow I_2O_5 + N_2O_3$$

$$5IO(NO_3) + 4H_2O + xHNO_3 = I_2 + 3HIO_3 + (5+x)HNO_3$$

L'iodate d'iodyle, $IO(IO_3)$ ou I_2O_4, a été obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique. Le mélange formé contient $I_2O_3 \cdot H_2SO_4$ et $I_2O_4 \cdot H_2SO_4$, d'où on le sépare.

Il hydrolyse vite :

$$IO(IO_3) + H_2O = IO(OH) + HIO_3$$

$$5IO(OH) = 3HIO_3 + I_2 + H_2O$$

4.9. DÉRIVÉS INTERHALOGÉNÉS

Outre les espèces X_2 connues pour tous les halogènes à l'état élémentaire, on connaît aussi toutes les combinaisons XY possibles contenant des atomes d'halogènes différents. La stabilité relativement grande de ces composés exige que la molécule XY_n ne contienne pas un nombre impair d'électrons. Mais, comme chaque halogène a un nombre d'électrons impair, il faut alors que « $n+1$ » soit pair, c'est-à-dire, « n » impair. Les valeurs de « n » sont d'autant plus élevées que Y est un halogène plus électronégatif ou autrement dit, la différence d'électronégativité entre X et Y est plus grande.

Ainsi, on connaît des édifices moléculaires où l'halogène coordinateur X est entouré d'un cortège périphérique de 8, 10, 12 et même 14 électrons, dont un, trois, cinq, sept couples peuvent être mis en commun avec d'autres halogènes (Tableau 12).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau 12. Les composés interhalogénés, XY_n

$\Delta\chi^a$	XY	XY_3	XY_5	XY_7
1,38	-	(IF_3)	IF_5	IF_7
1,28	BrF	BrF_3	BrF_5	-
0,95	ClF	ClF_3	ClF_5	-
0,43	ICl	$(ICl_3)_2$	-	-
0,33	BrCl	-	-	-
0,10	IBr	-	-	-

(a)- fondé sur les électronégativités des orbitales ***p***.

On peut déduire plusieurs tendances à partir des donnés de ce tableau. La force des liaisons des interhalogénés est clairement reliée à la différence d'électronégativité entre les atomes d'halogènes concernés. De plus, la tendance à former des chlorures ou des fluorures plus élevés dépend de l'électronégativité initiale de l'atome central. Il se peut que les facteurs stériques jouent aussi un rôle important, puisque la stabilité varie dans le même sens que le rapport entre la taille de l'atome central et celle des atomes qui l'entourent. Seul l'iode forme un heptahalogénure et un trichlorure. Dans cette famille, le caractère covalent des liaisons n'est pas généralement pur surtout quand il existe un assez grande différence entre les électronégativités des deux halogènes associés. Beaucoup de ces composés à l'état liquide présentent d'ailleurs une légère conductibilité, qui leur est propre.

Les composés interhalogénés sont obtenus, en général, par l'action directe entre les halogènes, dans de diverses conditions.

Le IF_5 obtenu soit par synthèse directe, soit en chauffant de l'iode avec du AgF, est transformé en IF_7 par un excès de fluor, qui perd facilement le fluor en redonnant IF_5 :

$$3I_2 + 5AgF = IF_5 + 5AgI$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$IF_5 + F_2 = IF_7$

La couleur de ces composés s'enfonce au fur et à mesure que la quantité d'halogène lourd augmente, en passant de l'état gazeux à l'état solide.

Beaucoup de réactions des composés interhalogénés ressemblent à celles des halogènes simples. Ainsi, ClF_3 réagit à la température ordinaire avec tous les éléments, sauf les gaz rares plus légers, l'azote et certains métaux nobles (Pt, Pd). Il est même plus actif que le fluor, parce que la liaison Cl-F est moins stable que celle F-F.

Ils sont décomposés par l'eau, en obtenant toujours l'hydracide halogéné correspondant à l'élément le plus électronégatif et l'acide oxygéné dérivé de l'autre halogène et qui correspond au degré d'oxydation qu'il possède dans la combinaison, s'il existe :

$2IF_5 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HF$

$2ICl_3 + 3H_2O = ICl + HIO_3 + 5HCl$

$5ICl + 3H_2O = 2I_2 + HIO_3 + 5HCl$

Quelques composés interhalogénés fournissent des solvants pratiques pour les réactions d'halogénation, surtout à cause de leur ionisation partielle. Par exemple :

$2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$

D'autres, dismutent spontanément pour donner un halogène et un interhalogénure supérieur : $3ICl \rightleftharpoons ICl_3 + I_2$ ou $IF_3 \rightleftharpoons IF_5 + I_2$

Ions poly-halogénés

On sait que l'iode, relativement peu soluble dans l'eau, est très soluble dans les solutions aqueuses d'iodure de potassium. L'iode moléculaire se comporte comme un acide de Lewis vis-à-vis de l'ion iodure : $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$

Des réactions semblables se produisent avec les autres halogènes et toutes les combinaisons possibles de brome, de chlore et de l'iode existent en solution aqueuse, dans des conditions convenables. La participation du fluor est moins courante, mais

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

plusieurs ions tétrahalogénés contenant du fluor ont été isolés sous forme de sels cristallins.

Pour expliquer la formation de l'ion I_3^-, on peut avancer deux explications : une approche selon la liaison de valence avec promotion d'électron vers les orbitales *d* et une autre avec des liaisons à trois centres et à quatre électrons.

On peut classer les ions poly-halogénés en deux groupes :

-ceux qui sont iso-électroniques avec des composés des gaz rares et ont comme formule générale XY_n, où ***n*** est égal à 2, 4, 6 et 8, pour les anions et 2 et 4, pour les cations.

-les ions poly-halogénés essentiellement des ions poly-iodurés, I_x^-, où *x* peu avoir de diverses valeurs, généralement impaires.

Les ions du premier groupe adoptent des structures suivant les règles de Gillespie et qui sont très voisines de structures des poly-halogènes. Exemples de tels ions sont : ICl_2^-, IBr_2^-, ICl_4^-, IF_6^-, BrF_2^+, ICl_2^+, IF_4^+ etc.

Les ions du deuxième groupe présentent quelques types de liaisons inhabituelles. Par exemple, dans I_3^- la longueur de la liaison de la molécule d'iode est 267 pm. À l'approche de l'ion I^-, le nuage électronique de la molécule d'iode se déforme et un dipôle induit se crée. Plus la déformation du nuage électronique de l'iode est grande, plus la liaison covalente I-I devient faible et s'allonge.

Il y a aussi d'autres anions de ce type : I_5^-, I_7^-, I_9^-.

Utilisation des halogènes et de leurs composés

Une de très fascinantes utilisations des composés fluorés (par exemple, perfluor-décaline, $C_{10}F_8$) est celle de transporteur du sang. Les émulsions aqueuses contenant ces dérivés sont capables de transporter l'oxygène et le monoxyde de carbone tel que le sang.

Les dents contiennent le calcium sous forme d'apatite, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. L'anion F^- y remplace les ions OH^- et rend résistants les dents aux attaques des acides.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les dérivés fluoro-chloro-carbone, les plus utilisés sont les fréons $(CF_2Cl_2)_n$, non-toxiques, inertes, inodores et non-inflammables. Ils sont utilisés comme réfrigérants et comme aérosols de propulsion puisqu'ils sont facilement liquéfiés sous pression et présentent une enthalpie élevée de vaporisation.

Les polymères obtenus à partir des fluorocarbones (par exemple, le téflon) sont aussi inertes et résistants à hautes températures.

L'acide fluorhydrique sert pour gravure sur verre, opérations de décapage, en fonderie, comme antiseptique, dans la synthèse chimique, dans l'analyse pour désagrégation des roches. Les autres hydracides sont des produits chimiques industriels utilisés en métallurgie, en sucreries (re-vitrification du noir animal), dans l'industrie pharmaceutique, dans la brasserie (malterie), dans la distillerie etc.

Plus de 50% du chlore produit est utilisé pour préparer d'autres composés, tels que des pesticides, des herbicides, des plastics, des liquides pour lavage sec, des produits pharmaceutiques, réfrigérants etc. L'eau de Javel (solution alcaline de chlore) est un bon agent de blanchissement des textiles ou papier aussi que désinfectant etc.

Une des utilisations de plus importantes du brome est comme $C_2H_4Br_2$ qu'on ajoute à l'essence pour éliminer PbO et $PbSO_4$ qui se forment dans les moteurs. $PbBr_2$ est volatil et peut être éliminé comme produits de combustion. À cause de sa grande densité il est utilisé comme rétardeur du feu (dans les extincteurs), pour préparer des fongicides etc.

Le bromure d'argent est utilisé en photographie etc.

L'iode est un des éléments nécessaires dans l'organisme pour produire les hormones thyroïdiennes, la thyroxine et tri-iode thyronine dans la glande thyroïde. On l'utilise pour des produits pharmaceutiques, comme catalyseurs, dans l'art photographique etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. LE 16^{e} GROUPE

5.1. CARACTÉRISATION GÉNÉRALE DU GROUPE

Les composants de ce groupe sont : **l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure et le polonium.** Excepté le polonium qui est un élément radioactif, les autres se trouvent dans la nature, soit libres, soit sous forme de combinaisons.

Dans le tableau 13 sont présentées les principales caractéristiques physiques des éléments constituant ce groupe.

Tableau 13. Constantes physiques des éléments du 16^{e} groupe

Élément	Oxygène	Soufre	Sélénium	Tellure
Numéro atomique	8	16	34	52
Masse atomique	15,9994	32,064	78,96	127,6
Densité à l'état solide (g/cm^3)	1,27	2,06	4,08 (forme grise)	6,24 (métallique)
Point de fusion (^0C)	-218,9	114,5	217,4	450
Point d'ébullition (^0C)	-183	444,6	648,8	1390
Rayon atomique (nm)	0,074	0,113	0,117	0,137
Énergie de première ionisation (kJ/mol)	1313,9	996,6	940,9	869,2
(eV/atome)	13,61	10,36	9,75	9,01
Affinité électronique (kJ/mol)	141,1	200,43	194,97	190,16
Électronégativité (échelle Pauling)	3,5	2,5	2,4	2,1

Malgré le caractère très particulier de l'oxygène, ces éléments forment une famille assez homogène.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On voit que certaines propriétés physiques (densité, points de fusion, points d'ébullition, rayons atomiques) augmentent régulièrement dans le groupe avec la croissance de la masse atomique. L'oxygène possède un rayon atomique très petit (à cause de l'absence d'orbitales *d*) ; les rayons du soufre et du sélénium sont approchés, ce qui explique les similitudes en ce qui concerne leurs propriétés chimiques.

La couleur s'enfonce de l'oxygène qui est incolore, au soufre qui est jaune, jusqu'au sélénium qui présente une forme rouge non-métallique et une autre, grise, métallique.

L'électronégativité diminue en groupe de haut en bas au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. Une variation analogue est observée pour **l'énergie d'ionisation**, les valeurs trouvées étant assez grandes, au moins pour l'oxygène, le soufre et le sélénium.

L'affinité électronique décroît du soufre au polonium. La valeur petite trouvée pour l'oxygène est la conséquence de fortes répulsions électron-électron, dues à son volume petit.

Entre l'oxygène, la tête du groupe, et les autres composants il y a beaucoup de différences physiques et chimiques.

Ainsi, **l'oxygène** est **gazeux,** les autres sont **solides**. La molécule d'oxygène est diatomique (O_2). À la température ordinaire, la forme cristalline stable du soufre est celle rhombique, formée de cycles S_8. La modification cristalline stable du sélénium est celle grise, métallique, formée de chaînes hélicoïdes sans fin. D'autres deux formes cristallines rouges, peuvent être obtenues par évaporation d'une solution dans le sulfure de carbone contenant des cycles Se_8 semblables à ceux du soufre.

Le tellure n'est connu que sous une forme métallique, iso-structurale au sélénium gris. Le polonium lui aussi est un métal.

L'accentuation du caractère métallique dans le groupe se concrétise par le fait que le soufre est un isolant tandis que le sélénium et le tellure sont semi-conducteurs. Ces changements de structure sont semblables à ceux observés dans les autres groupes,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

à l'intérieur desquels la distinction relative entre voisins très proches et voisins presque aussi proches, diminue le long du groupe.

La configuration électronique ns^2np^4 leur permet **d'accepter deux électrons** et de former des anions E^{2-} surtout avec les éléments les plus électropositifs, existant seulement à l'état solide.

Par hydrolyse E^{2-} forme EH^-. La stabilité de cet anion diminue jusqu'au tellure. Celui-là et le polonium forment seulement de cations.

L'octet peut être atteint aussi par **mise en commun** de deux électrons dans des composés EX_2 (X étant hydrogène, halogène). Cette situation est générale pour tous les éléments de ce groupe. La stabilité des composés H_2E diminue en groupe de haut en bas, H_2Te se décomposant même à la température ordinaire. La possibilité de réaliser deux covalences assure aussi la construction d'édifices macromoléculaires en chaînes ou en cycles homogènes et hétérogènes (soufre, sélénium). Ayant formées deux liaisons de covalence, les éléments de ce groupe (excepté l'oxygène) disposent encore de deux doublets électroniques qu'ils peuvent les mettre en commun avec d'autres éléments (par exemple avec l'oxygène) en formant des oxydes, des composés oxyhalogénés, des acides etc (par exemple SO_3, SO_2F_2, H_2SO_4). Dans ces composés il y a de doubles liaisons élément-oxygène du type $\pi(p\text{-}d)$. Le nombre de coordination atteint la valeur 4 pour le soufre, tandis que pour le tellure peut-être même 6.

L'oxygène a dans cette famille, comme on a spécifié, une position spéciale due à sa haute électronégativité. Sa covalence ne dépasse pas la valeur deux (excepté H_3O^+). En effet, ayant gagné deux électrons, la couche **L** est complète. Une covalence supérieure à deux nécessiterait l'excitation d'un électron *2p* jusqu'à la couche *M*, ce qui demande une très grande énergie; d'autre part, l'oxygène ne peut pas former d'enchaînements homogènes, la molécule O_2 étant stable.

Les autres éléments (S, Se, Te) ont la capacité de dilater l'octet pour donner des valences supérieures à deux en utilisant les orbitales *d* (SX_4, SX_6 etc).

L'oxygène est le seul élément qui puisse former de **vraies doubles liaisons** p_π-p_π avec lui-même et avec les éléments de la II^e période (C, N, S).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ce caractère différent de l'oxygène peut être illustré aussi par les propriétés physiques et chimiques des oxydes et des sulfures ; O^{2-} étant plus petit que S^{2-}, il est moins polarisable, donc les oxydes sont plus ioniques que les sulfures.

Quant au tellure, il a un léger caractère électropositif qui se manifeste par l'existence de sels tels que $TeSO_4$, $Te(NO_3)_2$ etc.

D'après tout ce qu'on a présenté ici on voit que dans ce groupe, comme d'ailleurs se produit dans les autres groupes, le caractère métallique s'accentue de haut en bas, aussi que le caractère ionique des composés.

5.2. L'OXYGÈNE

L'oxygène a été préparé par J.Priesley en 1771, par calcination du salpêtre de Chili et en 1774 par calcination de l'oxyde rouge de mercure. Étant l'adepte de la théorie du flogiston il n'a pas été capable de reconnaître sa nature élémentaire. C'est à A.L.Lavoisier (1776) qui revient le mérite d'avoir séparé ce gaz de l'air et d'avoir établi son action essentielle dans la vie aussi que sa capacité d'engendrer des oxyacides et de se combiner avec d'autres éléments tels que le carbone, le soufre, le phosphore etc. C'est toujours lui qui l'a baptisé en joignant deux mots grecs qui signifient **acide et engendrer.** Le nom d'oxygène a été conservé malgré la découverte des acides dont les molécules ne renferment pas cet élément.

État naturel

La masse de l'atmosphère terrestre est de l'ordre de $500 \cdot 10^{13}$ tonnes, dont environ $380 \cdot 10^{13}$ tonnes d'azote et $120 \cdot 10^{13}$ tonnes d'oxygène, c'est-à-dire 23% en poids et 21% en volume. L'oxygène est le plus abondant élément sur la terre. Dans l'écorce terrestre, dans les océans et dans l'atmosphère il se trouve en proportion de 46,6%. Sa quantité diminue avec l'altitude. Il existe une masse importante d'oxygène sous forme de combinaisons de plus variées (eau, silicates, oxydes, sels etc).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'oxygène est absorbé de l'atmosphère par des animaux pendant la respiration et il est éliminé par des végétaux dans le processus d'assimilation du dioxyde de carbone sous l'action de la lumière.

Méthodes de préparation de l'oxygène

Dans le laboratoire, on peut obtenir de petites quantités d'oxygène par les méthodes suivantes :

-décomposition thermique des composés instables (oxydes, peroxydes, sels oxygénés) :

$HgO \rightarrow Hg + 1/2O_2$ (480^0C)

$Ag_2O \rightarrow 2Ag + 1/2O_2$ (182^0C)

$PbO_2 \rightarrow Pb + O_2$ (340-590^0C)

$3MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 + O_2$ (500^0C)

$2BaO_2 \rightleftharpoons 2BaO + O_2$

$KClO_3 \rightarrow KCl + 3/2O_2$

$KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$

$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$

$KNO_3 \rightarrow KNO_2 + 1/2O_2$

$2K_2C_2O_6 \rightarrow 2K_2CO_3 + 2CO_2 + O_2$

-décomposition de divers composés par voie humide:

à froid : $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$

à chaud: $PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + 1/2O_2$

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5/2O_2$

$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$

$4CrO_3 + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3O_2$, etc

Les méthodes industrielles pour obtenir l'oxygène sont basées sur son extraction de l'air et de l'eau, soit par voie chimique, soit physique.

Les méthodes chimiques sont trop coûteuses et les quantités d'oxygène obtenues sont petites. En voilà quelques-unes :

-par décomposition thermique de l'oxyde de mercure

$HgO \rightleftharpoons Hg + 1/2O_2$

-par décomposition du manganate de sodium

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si on chauffe de la pyrolusite, MnO_2, avec l'hydroxyde de sodium, on obtient du manganate de sodium qui par chauffage fort, cède de l'oxygène :

$$MnO_2 + 2NaOH + 1/2O_2 \rightleftharpoons Na_2MnO_4 + H_2O$$

$$Na_2MnO_4 \rightarrow Na_2O + MnO_2 + 1/2O_2$$

-l'extraction de l'oxygène de l'air par l'intermède de l'oxyde de baryum (le procédé de A.Brin)

L'oxyde de baryum, chauffé dans l'air à 500^0C, fixe l'oxygène en formant le peroxyde de baryum. Si la température est plus élevée (environ 750^0 C à la pression atmosphérique ou 450^0C en vide), le peroxyde libère l'oxygène en se reformant l'oxyde :

$$BaO + 1/2O_2 \rightleftharpoons BaO_2$$

Par des méthodes physiques on obtient l'oxygène : par électrolyse de l'eau ou par distillation fractionnée de l'air liquide.

Comme **l'électrolyse de l'eau** est une méthode très chère on ne l'utilise que dans des pays où le courant électrique est accessible et surtout pour préparer l'hydrogène, l'oxygène étant obtenu comme sous-produit (voir la préparation de l'hydrogène).

Le procédé utilisé de nos jours est celui de **l'extraction de l'air liquide, par distillation fractionnée.** Comme les points d'ébullition de l'oxygène ($-182,9^0$C) et de l'azote ($-195,7^0$C) sont très proches, il faut faire une série de condensations et d'évaporations répétées pour que la séparation soit efficiente. L'azote étant le composant le plus volatil il sera le premier qui distille et dans le mélange liquide restent l'oxygène et les gaz rares qui sont soumis à une autre séparation (voir les gaz rares).

Propriétés physiques de l'oxygène

L'oxygène dont on étudie les propriétés physiques est un mélange d'isotopes 16, 17 et 18 dont les abondances relatives sont : 99,76, 0,04 et 0,2 % respectivement.

Dans des conditions normales l'oxygène est un gaz sous forme de molécules stables, diatomiques. Il commence à se dissocier vers 1300^0C et arrive vers 3500^0C où

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

il y a 25% des molécules dissociées. Mais, en même temps, un certain nombre d'atomes se réunissent à une molécule d'oxygène en formant l'ozone (O_3), très instable. Bien que la molécule O_2 ait un nombre pair d'électrons (16), elle est paramagnétique, correspondant à deux électrons célibataires, conformément à la théorie des orbitales moléculaires.

L'oxygène moléculaire est donc triplet à l'état fondamental. À l'état excité singulet, $^1O_2$, il est très réactif. On peut l'obtenir par trois façons :

1. photochimiquement en présence d'un photosensibilisateur (fluorescéine, bleu de méthyle, porphyrine, hydrocarbures polycycliques) ;
2. chimiquement (ex : $H_2O_2 + ClO^- \rightarrow Cl^- + H_2O + O_2$) ;
3. décharges entre électrodes.

La densité de l'oxygène par rapport à l'air est 1,1050. On peut le liquéfier (le point d'ébullition est -183^0C) et solidifier (le point de fusion est -218^0C). L'oxygène liquide pur est transparent, limpide, légèrement tenté de bleu. À l'air, il devient rapidement trouble, par fixation d'eau et de dioxyde de carbone. À l'état solide il est également bleu.

L'oxygène est peu soluble dans l'eau : un litre d'eau dissout 49 ml d'oxygène à 0^0C et 1 atm. Mais cette solubilisation rend possible la vie sous-aquatique ainsi que la destruction des restes organiques dans l'eau. Il est plus soluble dans certains solvants organiques et on a proposé cette propriété pour le séparer de l'azote qui est plus soluble que lui.

La fixation de l'oxygène par l'argent fondu présente les caractères d'une dissolution d'un gaz dans un liquide : à 973^0C, un volume d'argent dissout 22,4 volumes d'oxygène sous pression atmosphérique. Lorsque la température s'élève, la solubilisation diminue, ce qui est normal et elle n'est plus que 20 volumes vers 1080^0C. Par solidification de l'argent le gaz est expulsé brusquement et en totalité au moment du passage de l'état liquide à l'état solide. Cela donne au métal, solidifié rapidement à l'air, une surface irrégulière.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'électronégativité de l'oxygène (3,5) est un peu plus faible que celle du fluor (4) et c'est pour cela qu'on lui attribue la polarité positive dans les composés avec le fluor (exemple OF_2). Comme les autres non-métaux, l'oxygène a une grande énergie d'ionisation et une grande affinité électronique, ce qui signifie qu'il élimine avec difficulté les électrons, mais, en échange, il gagne aisément un électron et plus difficilement le deuxième, pour former O^{2-}.

Propriétés chimiques de l'oxygène

Il n'existe aucun élément, sauf certains gaz rares, dont on ne connaisse au moins une combinaison oxygénée, et pour la plupart d'entre eux, la réaction avec l'oxygène gazeux se produit directement.

Le numéro d'oxydation habituel est **–2**. Dans l'eau oxygénée et dans les peroxydes est **–1** sur l'atome d'oxygène, disons O_2^{2-}, dans les suroxydes est **-1/2** et dans OF_2 est **+2**.

D'après son électronégativité, l'oxygène se situe après le fluor, qui est l'élément le plus électronégatif. C'est pour cette raison qu'on peut expliquer la grande affinité de l'oxygène pour les autres éléments.

Si l'oxygène se combine avec les éléments en libérant de l'énergie calorifique qui provoque l'incandescence, on dit qu'il y a **une combustion vive.** Il est, en général, nécessaire d'amorcer la réaction, en allumant le corps.

Les combustions qui ont lieu dans l'air sont beaucoup moins lumineuses que dans l'oxygène, bien que la quantité de chaleur libérée soit la même. Cela tient à ce que cette chaleur soit en partie absorbée par l'azote qui n'intervient pas dans la réaction. La température est donc moins élevée. On dit que c'est une **combustion lente** (diverses fermentations, la putréfaction du bois, lorsque le fer rouille etc).

Si dans les combustions vives on peut estimer que l'oxygène intervient au moins, en partie, sous forme atomique, il n'en est certainement pas de même à la température ordinaire pour les corps self oxydables. On admet, en général, que dans ce cas, l'oxygène se fixe d'abord moléculaire pour donner un peroxocomposé qui se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

décompose en oxydant une autre molécule du corps self oxydable pour former le produit final de la réaction :

$A + O_2 \rightarrow AO_2$; $AO_2 + A \rightarrow 2AO$

Dans certains cas, la décomposition du peroxocomposé intermédiaire s'effectue avec formation du peroxyde d'hydrogène. Cela se produit quand on opère en présence de l'eau : $A + O_2 \rightarrow AO_2$ $AO_2 + H_2O \rightarrow AO + H_2O_2$

On voit que, théoriquement, l'oxygène se partage également entre l'oxyde formé, AO et H_2O_2. L'eau oxygénée, aussi que AO_2, peuvent à leur tour réagir sur A, de sorte que sa formation ne soit pas, en général, quantitative. On observe de tels phénomènes à tous les corps self oxydables de la chimie inorganique, en solution aqueuse (sulfites, sels stanneux etc)

Comme nous avons dit, presque tous les métaux sont oxydés par l'oxygène. La réaction peut-être très lente à froid, mais elle s'accélère par chauffage. Elle présente naturellement une importance pratique, puisque c'est d'elle que dépend la possibilité d'utiliser le métal à haute température au contact de l'air.

Dans ce cas il faut distinguer deux situations :

-le volume moléculaire de l'oxyde formé est plus petit que le volume atomique du métal. La couche d'oxyde qui est formée ne peut pas être alors continue, donc ne protège pas le métal. C'est le cas des métaux alcalins, alcalino-terreux, le magnésium et le béryllium.

-si le volume moléculaire de l'oxyde est plus grand que le volume atomique du métal (cas de tous les autres métaux), la couche d'oxyde est au contraire continue et protège le métal contre l'action directe de l'oxygène.

La plupart des éléments brûlent exothermiquement dans l'oxygène avec une flamme éclairante.

-combinaison de l'oxygène avec les métaux alcalins

La réaction de l'oxygène avec le lithium donne l'oxyde normal, Li_2O, avec le sodium, le peroxyde, Na_2O_2, tandis qu'avec les autres métaux, le potassium, le rubidium et le césium donne superoxydes, MO_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-combinaison de l'oxygène avec les autres éléments

L'oxygène se combine directement avec tous les éléments excepté les gaz rares et quelques métaux nobles (Ag, Au, Pt), en formant des oxydes.

Le fluor, le chlore et le brome réagissent avec l'oxygène dans des conditions spéciales (voir « Les halogènes »). L'azote et l'oxygène réagissent en arc électrique, avec formation de monoxyde d'azote.

Les composés formés avec les non-métaux ont une liaison covalente où l'oxygène a une polarité négative, excepté le fluor où la polarité est positive.

-oxydation de divers composés

Beaucoup de combinaisons inorganiques comme H_2S, NH_3, HX (excepté HF), les sulfures métalliques etc, sont oxydées par l'oxygène soit à froid, soit à chaud :

$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$

$2NH_3 + 3/2O_2 = N_2 + 3H_2O$

$2NH_3 + 2O_2 = N_2O + 3H_2O$

$2NH_3 + 5/2O_2 = 2NO + 3H_2O$ (réaction catalysée)

$2HX + 1/2O_2 = X_2 + H_2O$ (X = halogène, sauf le fluor)

$2Fe S_2 + 11/2O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2$

Les oxydes inférieurs sont oxydés en oxydes supérieurs. Dans ce cas, il y a des réactions non catalysées (CO, NO, VO) et d'autres catalysées (SO_2).

L'oxydation de l'oxyde nitreux (NO) incolore, par l'oxygène, en dioxyde d'azote (NO_2) brun, à froid, constitue une réaction caractéristique pour l'oxygène.

Les substances organiques brûlent dans l'oxygène en formant le dioxyde de carbone et de l'eau avec libération de l'énergie.

Utilisations de l'oxygène

L'oxygène est l'élément indispensable pour la vie. Le corps humain utilise environ 600 litres d'oxygène chaque jour pour « brûler » les graisses et les composés hydrocarbonés, en produisant de l'énergie, du dioxyde de carbone et de l'eau. Ainsi, il transforme 22 tonnes d'oxygène dans un siècle. Les végétaux utilisent pendant le jour,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dans le processus d'assimilation, le dioxyde de carbone et éliminent l'oxygène, tandis que pendant la nuit les processus sont inverses.

Dans l'industrie, l'oxygène est utilisé dans les combustions rapides et pour la croissance de la température dans les fourneaux. La flamme de l'oxygène est utilisée dans la soudure (la flamme oxyacéthylénique a la température 3000^0C). On l'utilise comme oxydant, pour la préparation des explosifs, dans la médecine etc. Une utilisation assez récente est pour le traitement des eaux résiduelles en remplaçant l'air dans les processus d'activation des boues.

5.2.1. L'OZONE

Son nom provient du mot grec « sentir ». La concentration de l'ozone dans l'atmosphère n'est que 10^{-7}% en volume. À la hauteur de 22 km de la surface de la terre il y a une couche assez épaisse où la concentration en ozone est 10 fois plus grande, soit 10^{-6}%. Dans l'atmosphère, la formation de l'ozone se produit à partir de l'oxygène sous l'action des rayons UV à faible longueur d'onde ($\lambda < 1830$ Å) et se décompose par absorption des rayons UV ayant des longueurs d'onde comprises entre 1830 et 3200 Å. De ce fait, dans la partie supérieure de l'atmosphère, l'ozone filtre les rayons UV lointains de la lumière solaire qui sont nocifs pour les organismes vivants.

C'est un composé endothermique qui se forme d'après la transformation :

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$$

et tend à se décomposer en redonnant de l'oxygène, avec lequel il se trouve en équilibre.

Méthodes de préparation de l'ozone

Si on veut préparer de l'ozone avec un bon rendement, il est nécessaire de mettre en œuvre une énergie suffisante pour réaliser la transformation de l'oxygène et aussi d'empêcher, par un refroidissement avancé, sa destruction.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les procédés employés d'habitude utilisent la décharge électrique ou l'électrolyse. La forme de décharge la plus avantageuse est l'effluve électrique sous un voltage de 5000 à 50000 V et une intensité maximale de 0,1A. On obtient un gaz enrichi en ozone, environ 10-15%, à la température ambiante ou, 50% à -40^0C.

Les appareils appelés **des ozoniseurs** peuvent être considérés en principe, comme des condensateurs.

Voilà, par exemple, **l'ozoniseur Siemens-Halske**, formé d'un vas cylindrique aux doubles parois (soit en verre, soit en céramique), ayant une armature intérieure en étain, qui constitue une de deux électrodes de l'appareil. Une barre en aluminium, protégée par un tube en verre, soudée à l'intérieur du vase, constitue la deuxième électrode. L'eau pour refroidissement circule entre les parois du vase. On emploie soit un courant d'air (mais dans ce cas il se forme toujours simultanément un peu d'oxydes d'azote), soit, vaut mieux, un courant d'oxygène pur et sec.

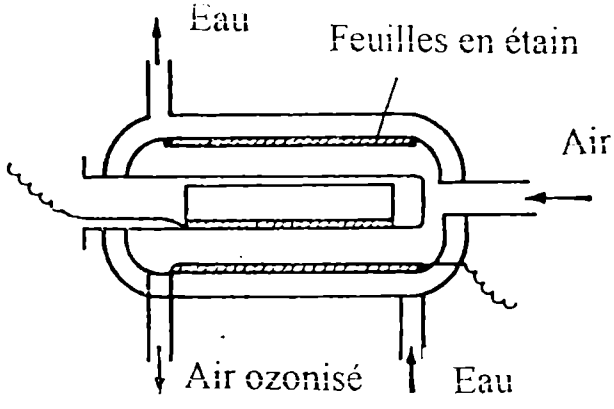


Figure 6. L'ozoniseur Siemens-Halske

On obtient le voltage nécessaire en couplant les deux armatures aux bornes d'une bobine d'induction.

L'ozone peut prendre naissance, en petites quantités, dans toutes circonstances lorsqu'on obtient l'oxygène atomique : action du fluor sur l'eau, oxydation lente du phosphore humide, décomposition de l'eau oxygénée, action des rayons cathodiques sur

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

l'air ou sur l'oxygène, électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (ρ=1,085g/cm^3) à -14^{0}C, d'acide perchlorique etc.

Propriétés physiques de l'ozone

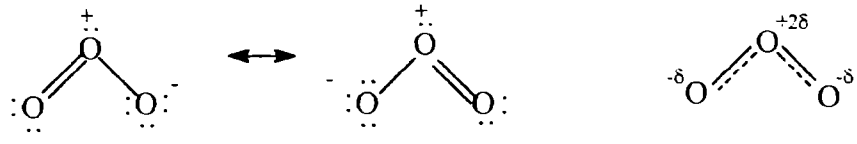
L'ozone est un mélange de neuf espèces de molécules dont les masses molaires sont comprises entre 48 et 54 dus aux isotopes de l'oxygène.

L'ozone est un gaz suffocant, d'odeur très caractéristique d'ail. Vu sous une couche mince, c'est un gaz incolore, mais en grosse épaisseur il devient bleu. Il est plus soluble dans l'eau que l'oxygène et aussi dans l'acide sulfurique. Il peut être liquéfié en un liquide bleu foncé qui bout sous pression atmosphérique à –112^{0}C et se solidifie à –249,6^{0}C.

Il présente la plus intense bande d'absorption de tous les gaz à 2900 Å.

L'ozone fraîchement préparé est moins paramagnétique que l'oxygène mais en temps il se transforme en oxygène, devenant paramagnétique.

La molécule d'ozone est angulaire, l'angle de valence étant de 117^0 et les distances O-O égales à 1,28Å, ce qui signifie qu'il faut admettre les structures en résonance (I et II) et la délocalisation de la double liaison sur les trois atomes (III):



I II III

Propriétés chimiques de l'ozone

L'ozone est un composé endothermique qui se trouve à la température ordinaire dans un état de faux équilibre. On comprend d'ici que l'ozone est particulièrement réactionnel étant un des oxydants de plus forts.

Il est ainsi capable d'oxyder les substances qui ne réagissent pas ou le font difficilement avec l'oxygène.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans ces réactions l'ozone peut se transformer de plusieurs manières :

$2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$ n = 0

$O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$ n = 1

$O_3 \rightleftharpoons 3O$ n = 3

E.Briner a dénommé le coefficient d'utilité « *n* », le nombre d'atomes d'oxygène effectivement fixés sur le corps oxydé pour chaque molécule d'ozone consommée.

Exemples de réactions où n = 1 :

$2Ag + 2O_3 = Ag_2O_2 + 2O_2$

$2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$

$I_2 + 5O_3 + H_2O = 2HIO_3 + 5O_2$

$2I_2 + 9O_3 = I_4O_9 + 9O_2$

$2NH_3 + 4O_3 = NH_4NO_2 + H_2O_2 + 4O_2$

$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$

$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$

$Na_2O_2 + O_3 + H_2O = 2NaOH + 2O_2$

Les deux dernières réactions justifient la prescription suivant laquelle il faut éviter dans la synthèse de l'ozone toute trace d'eau qui peut catalyser sa décomposition, d'après la réaction :

$O_3 + H_2O = H_2O_2 + O_2$

n = 3:

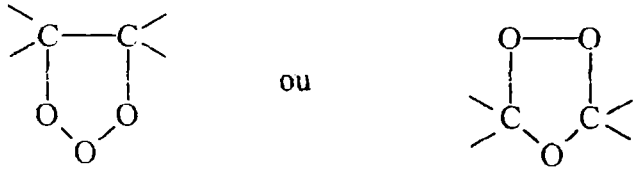
$H_2S + O_3 = H_2SO_3$

$3SO_2 + O_3 = 3SO_3$

$KI + O_3 = KIO_3$

L'ozone réagit d'une façon tout à fait caractéristique avec les composés organiques non saturés et particulièrement avec les composés aux doubles liaisons. Il s'y additionne en formant des ozonides pour lesquels sont envisagés deux types de structures :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



La formation des ozonides et leur destruction par l'eau, constituent une méthode efficiente pour localiser la double liaison dans les composés organiques.

On peut aussi le reconnaître par l'oxydation des sels de cobalt (II) au cobalt (III) par un mélange d'oxygène et d'ozone (3,5%) ou par coloration en violet d'une solution alcoolique de tétraméthyle-di-*para*-diammino-diphénylméthane.

$2CoSO_4 + H_2SO_4 + O_3 = Co_2(SO_4)_3 + H_2O + O_2$

$Co_2(SO_4)_3 + 5H_2O = 2Co(OH)_2 + 3H_2SO_4 + 1/2O_2$

Utilisations

L'ozone est utilisé pour l'assainissement de l'air en raison de son pouvoir oxydant vis-à-vis de microorganismes. Une méthode moderne mais très coûteuse l'utilise dans la purification de l'eau à la place du chlore. Dans l'industrie alimentaire pour conserver les fruits, le lait, la viande etc. Dans l'industrie des colorants il est utilisé comme blanchissant (pour le papier, les fibres textiles animaux, végétaux ou artificiels). La destruction des insectes, la fermentation du vin, de l'alcool etc, se font avec l'ozone. L'ozone liquide a été envisagé aussi comme comburant dans les fusées.

5.2.2. L'OXYDE D'HYDROGÈNE (L'EAU)

État naturel

Les réserves d'eau sont énormes à la surface du globe ; la principale masse est constituée **de mers et d'océans** qui couvrent environ 361 mil. Km^2 sur le total de 510 mil. Km^2 du globe terrestre. De la surface de la terre (148 mil Km^2) un peu plus de 10% (15,8 mil Km^2) est couverte de glaciers. Dans l'atmosphère il y a environ 60.10^{12} tonnes de vapeur d'eau.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cependant aucune eau n'est parfaitement pure ; **l'eau de pluie**, bien qu'ayant subie une distillation naturelle contient toujours des gaz de l'air dissous (N_2, O_2, CO_2). Il y a aussi de l'ammoniac provenu de fermentations, des oxydes d'azote des décharges électriques, de l'acide sulfurique provenu de combustions etc.

L'eau de rivières et celle de puits contiennent divers sels dont les principaux sont : le sulfate de calcium, le carbonate et le phosphate de calcium, les chlorures alcalins, le carbonate et le sulfate de magnésium etc. Ces derniers, presque insolubles dans l'eau pure se dissolvent dans les eaux chargées de dioxyde de carbone en formant le carbonate d'hydrogène et calcium soluble :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

Une telle eau qui contient des sels de calcium et magnésium est **dure**. En portant cette eau à l'ébullition on provoque la précipitation immédiate du carbonate et du phosphate de calcium aussi que de l'hydroxyde de magnésium, qui forment le dépôt connu sous le nom de **tartre de chaudière.** Au contraire, le sulfate et le chlorure de calcium ne forment que lentement un dépôt à l'ébullition. On distingue donc : **la dureté temporaire due au carbonate d'hydrogène et de calcium et celui de magnésium (eaux calcaires)** et **la dureté permanente due aux chlorures, nitrates et sulfates alcalino-terreux (eaux séléniteuses).**

L'eau de rivières et de puits contient souvent, en outre, des matières organiques.

Les eaux de sources qui possèdent, par ailleurs, la composition générale des eaux de rivières subissent à travers le sol une filtration qui les débarrasse souvent de matières organiques.

Beaucoup d'eaux de source dissolvent dans les couches de l'écorce terrestre par où elles passent, des substances solides ou gazeuses, en quantités assez grandes, en formant **les eaux minérales.** D'après leur composition on distingue :

- **des sources acides simples** qui contiennent du dioxyde de carbone et peu de sels minéraux ;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-**des sources carboniques** qui contiennent outre le dioxyde de carbone, des carbonates d'hydrogène et de calcium, sodium et magnésium ;

-**des sources salées** qui contiennent plus de 15g/l NaCl ;

-**des sources amères** contenant sulfate de sodium et de magnésium ;

-**des sources sulfureuses** contenant des sulfures alcalins et de l'hydrogène sulfuré libre ;

-**des sources iodées** avec une grande quantité d'ions iodure, etc

L'eau de mer contient en moyenne 3,6% de sels dissous dont 2,5% de chlorure de sodium. Cette teneur devient beaucoup plus considérable dans les mers fermées soumises à une évaporation intense.

Purification de l'eau

Le problème de la purification de l'eau a une importance considérable. Il revêt trois aspects différents, qui reçoivent des solutions différentes : **un aspect industriel, un autre biologique et un autre théorique.**

L'aspect industriel. Le tartre de chaudière formé par les eaux calcaires diminue la conductibilité thermique de la paroi, en provoquant des surchauffages locales qui mettent rapidement la chaudière hors d'usage. C'est pour cela qu'il faut adoucir l'eau. On peut résoudre le problème par précipitation chimique des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}, par le carbonate de sodium ou par l'hydroxyde de sodium.

De nos jours, l'élimination des anions et des cations peut être réalisée par double filtration sur des lits absorbants des échangeurs d'ions naturels (zéolites) ou artificiels (permutites et résines). Les zéolites constituent une famille d'aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux naturels, apparentés aux feldspathoïdes et caractérisés par une grande mobilité de leurs cations à l'intérieur des édifices cristallins. On les représente souvent par des formules du type Na_2Ze (zéolite sodique) et CaZe (zéolite calcique) :

$$Na_2Ze + Ca^{2+} \rightarrow CaZe + 2Na^+$$

On obtient des résultats meilleurs avec des zéolites artificiels ou des permutites.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ceux-là sont des gels obtenus par déshydratation d'une solution d'aluminate et de silicate de sodium et répondent à peu près à la formule $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ $(5<n<13)$.

Aujourd'hui on utilise presque uniquement des résines synthétiques qui fixent tous les cations métalliques (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}) et les remplacent par des ions H^{+}, c'est-à-dire donnent une solution acide, le plus souvent de dioxyde de carbone, si on part d'une eau calcaire, ou d'acide sulfurique, si l'eau est séléniteuse. Les résines sont régénérées, après emploi, par lavage à l'acide sulfurique. Il y a aussi des résines échangeures d'anions qui remplacent les anions par l'ion OH^{-}, en donnant ainsi une solution basique de chaux, le plus souvent.

L'aspect biologique se réfère à la préparation de l'eau potable pour la consommation des grands centres urbains. Ici, la présence des sels dissous est sans importance si leur quantité ne dépasse pas une certaine limite. Par contre, il est indispensable de détruire les matières organiques et surtout les bactéries. À ce but on utilise l'ozone et d'autres oxydants (Cl_2).

L'aspect théorique ; il s'agit d'obtenir de l'eau parfaitement pure, indispensable aux travaux de laboratoire et pour étudier ses propriétés. Si on la distille en présence de permanganate de potassium on obtient de l'eau à peu près exempté de matières organiques. L'eau distillée ordinaire contient toujours de l'acide carbonique (pH = 6). En général, pour obtenir de l'eau de conductibilité, on la distille plusieurs fois et alternativement sur un mélange d'acide sulfurique et de permanganate de potassium et sur de la baryte.

Propriétés physiques de l'eau

On sait que l'hydrogène naturel est un mélange de trois isotopes dont le ${}_1^1H$ et ${}_1^2H$ représentent pratiquement la totalité du gaz. L'oxygène, lui aussi, est un mélange de trois isotopes : ${}_8^{16}O$, ${}_8^{17}O$ et ${}_8^{18}O$. Il y a donc la possibilité de nombreux types d'eau de masses différentes. Comme les trois isotopes de l'oxygène ont des propriétés presque identiques, tandis que le deutérium s'en distingue nettement du protium, on n'a à

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

considérer que l'eau légère (H_2O), l'eau lourde (D_2O) et l'eau mixte (DHO), la première étant la plus importante. D'autre part, la proportion de ces types d'eau dans l'eau naturelle purifiée est constante. On peut donc parler de propriétés physiques de l'eau naturelle, ces propriétés en se confondant d'ailleurs pratiquement avec celles de l'eau légère.

À cause de son importance et du fait qu'on peut l'obtenir dans un état de pureté presque parfaite, beaucoup de ses constantes ont été choisies comme étalons.

La température de fusion de la glace a été choisie de déterminer le zéro de l'échelle centigrade, dont le point 100 correspond à l'ébullition de l'eau sous la pression normale. La calorie reste aussi définie par la quantité de chaleur nécessaire pour porter un kilo d'eau de $14,5^0C$ à $15,5^0C$.

Parmi les trois états, seul l'état gazeux de l'eau est simple. Sa densité de vapeur correspond aux molécules non-dissociées au moins jusqu'à 1000^0C, la température où commence la dissociation.

La glace possède plusieurs variétés allotropiques, toutes plus denses que l'eau, sauf la variété ordinaire, seule stable sous pression atmosphérique. La température de fusion de cette glace s'abaisse si la pression augmente. Elle cristallise dans le système hexagonal où les atomes d'oxygène sont régulièrement disposés aux nœuds de ce réseau, chacun d'entre eux étant entouré tétraédriquement de quatre autres atomes d'oxygènes à une distance de 2,76Å. Entre deux atomes d'oxygène se trouve un proton ; deux d'entre eux, liés à l'oxygène central par covalence à une distance de 0,99Å de celui-ci, constituent ainsi la molécule d'eau ; les deux autres sont environ à la distance de 1,77Å des atomes d'oxygène liés par liaisons hydrogène. Le nombre moyen de liaisons entre -180^0C et 0^0C est compris entre 2 et 4 et à 40^0C l'eau liquide ne contient que deux liaisons hydrogène.

À cause de l'association par liaisons hydrogène l'eau liquide présente beaucoup de propriétés physiques anormales :

- le maximum de densité à 4^0C ;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- la constante de Trouton (C_v/T_f) est anormale grande (25,9) vis-à-vis de 21,5 pour les liquides non-associés ;
- le point d'ébullition plus élevé par rapport à ce qu'indiquerait les prévisions déduites de ses analogies avec les autres liquides ;
- l'état liquide de l'eau (les autres hydrures de soufre, de sélénium et de tellure sont gazeux) ;
- le maximum de la chaleur spécifique à 35^0C ;
- la densité de la glace inférieure à celle de l'eau liquide.

L'eau est un solvant ionisant pour un grand nombre de corps à cause de la valeur élevée de la constante diélectrique (ε = 80). La dissolution dans l'eau favorise les réactions puisqu'elle sépare les ions ou les molécules d'une combinaison. Le fait que l'eau est un composé amphiprotique limite le nombre de réactions qu'on peut y effectuer.

Propriétés chimiques de l'eau

La réaction de formation de l'eau aux dépens des éléments est très exothermique :

$H_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O$ ΔH = -68 Kcal/mol

La fraction dissociée à l'équilibre est de 0,1 % à 1400 K et de 3 % à 2400 K.

Les éléments et les composés peuvent agir sur l'eau de deux manières différentes :

-soit réduisent l'eau, qui joue ainsi le rôle d'oxydant ;

-soit oxydent l'eau, celle-ci jouant le rôle de réducteur.

Réactions où l'eau joue le rôle d'oxydant

Le phosphore, le carbone, le soufre, les métaux, les hydrures métalliques, l'oxyde de carbone réduisent l'eau, en fixant l'oxygène et libérant de l'hydrogène :

$P + 4H_2O = H_3PO_4 + 5/2H_2$ (en présence du cuivre)

$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

L'action des métaux sur l'eau ressemble à l'action des métaux sur des acides :

$Na + H_2O = NaOH + 1/2H_2$

$Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + H_2$ (en présence de la mousse de platine)

$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$ (900^0C)

Réactions où l'eau joue le rôle de réducteur

Vis-à-vis des éléments fortement électronégatifs (F_2, Cl_2) qui fixent l'hydrogène et libèrent l'oxygène, **l'eau joue le rôle de réducteur.**

$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$

$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$

$HClO \rightarrow HCl + 1/2O_2$

Hydrolyse des sels et d'autres composés

L'eau qui peut fournir des ions H^+ et OH^- (amphiprotique) est susceptible de provoquer **l'hydrolyse des sels** et d'autres composés :

$Na^+ + CH_3COO^- + H^+ + OH^- \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^-$

$NH_4^+ + Cl^- + H^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-$

$Al_2S_3 + 6H^+ + 6OH^- \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S$

$PCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 3H^+ + 3Cl^- + H_3PO_3$

$NaNH_2 + H_2O = Na^+ + OH^- + NH_3$ etc

Action sur les oxydes

L'eau peut réagir avec les oxydes acides ou basiques en formant les oxyacides et les hydroxydes correspondants :

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

Dans certains cas, l'eau peut jouer même le rôle d'oxydant:

$MnO + H_2O = MnO_2 + H_2$ $\qquad$ $3UO_2 + 2H_2O = U_3O_8 + 2H_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'eau comme catalyseur

L'humidité joue un rôle considérable dans les réactions avec des composés à l'état gazeux. Par exemple, l'oxydation du monoxyde de carbone par l'oxygène sous l'influence d'une étincelle devient très difficile sans l'eau. L'hydrogène et le chlore ne se combinent pas à la lumière tant que la pression partielle de la vapeur d'eau ne dépasse pas 10^{-7} mm Hg.

La réaction entre le monoxyde d'azote et l'oxygène est aussi catalysée par l'eau.

Types d'eau de cristallisation

L'eau peut entrer dans la constitution de deux types de composés d'insertion suivant que la glace donne asile dans son réseau lacunaire à des molécules assez petites pour s'y loger ou que l'eau arrive à ce placer dans les vides d'un réseau cristallin, retenue par forces de Van der Waals.

Par exemple, pour le premier type sont les hydrates des gaz ($Cl_2 \cdot 6H_2O$; $Ar \cdot 5{,}75H_2O$) et pour le deuxième type, l'eau zéolitique.

Il y a des cas où l'eau est simplement absorbée par un produit, un gel, par exemple.

Si l'eau est fixée sur d'autres molécules, soit par des liaisons de coordinence permises par les deux doublets électroniques libres de la molécule d'eau, soit par des liaisons électrostatiques dues au moment dipolaire de H_2O, il y a formation des hydrates définis.

Dans ces hydrates les molécules d'eau jouent des rôles différents :

-L'eau de constitution. Beaucoup de composés, formulés autrefois comme sels hydratés, contiennent de l'eau sous forme de groupements hydroxyle. En les chauffant à une température qui dépasse 100 ^{0}C ils se décomposent, sans obtenir les composés anhydres. On a comme exemples : $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ formulé $Na_2[Sn(OH)_6]$, $LiSbO_3 \cdot 3H_2O$ formulé $Li[Sb(OH)_6]$, $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ qui est un oxy-hydroxyde, NiO(OH).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-L'eau de coordination. Dans ce cas les molécules d'eau jouent le rôle de ligand, étant liées à l'ion métallique. Exemples : $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $FeSO_4.7H_2O$ que l'on peut formuler $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$, où 6 molécules d'eau sont liées au cation et une molécule d'eau, à l'anion ; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ formulé $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ où 4 molécules d'eau sont de coordination et une molécule, l'eau d'anion.

-L'eau d'anion. Certains anions, tels que F^-, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ sont hydratés presque dans tous leurs sels, bien que le cation soit anhydre. C'est le cas de $KF \cdot 2H_2O$, $AgF \cdot 2H_2O$ etc. Dans l'alun, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, des ces 12 molécules d'eau, 6 sont de coordination, 4 de réseau et 2 sont liées à l'anion.

-L'eau de réseau, qui occupe certaines places dans le réseau cristallin, n'étant liée ni au cation, ni à l'anion. Exemples : $[Nien_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$, $[Coen_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ etc.

-L'eau zéolitique qui occupe n'importe quelle place dans le réseau.

5.2.3. LE PEROXYDE D'HYDROGÈNE (L'EAU OXYGÉNÉE, H_2O_2)

L'eau oxygénée a été obtenue par Thénard (1818) par la réaction du peroxyde de baryum avec de l'acide sulfurique.

Méthodes de préparation de l'eau oxygénée

-à partir des peroxydes métalliques :

$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4$

$Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH$

-par voie électrolytique

La préparation électrolytique de l'eau oxygénée se fait grâce à la formation intermédiaire de l'acide peroxodisulfurique, $H_2S_2O_8$, or d'un persulfate.

Les réactions qui y se produisent peuvent être schématisées ainsi :

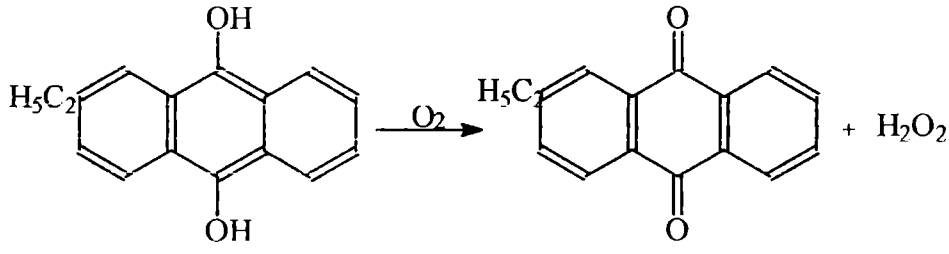
$H_2SO_4(50\%) \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$

$HSO_4^- \rightarrow HSO_4 + e^-$ (à l'anode) $\qquad 2HSO_4 \rightarrow H_2S_2O_8$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$ $H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$

-par oxydation des composés organiques tel que 2-éthyle-9,10-dihydroxy-antracène par l'oxygène :

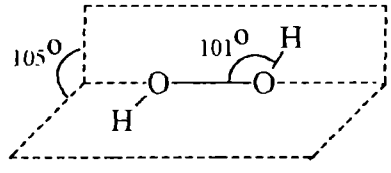


Après, 2-éthyle-9,10-antraquinone est réduite catalytique par l'hydrogène à diol et l'eau oxygénée formée est extraite dans l'eau.

Propriétés physiques de l'eau oxygénée

À l'état pur l'eau oxygénée est un liquide incolore, visqueux, bon solvant, ionisant. Sa constante diélectrique est 93,7 ainsi, son pouvoir ionisant est supérieur à celui de l'eau. Elle bout à 150^0C. Elle est associée dans tous les états d'agrégation par liaisons hydrogène.

La structure de l'eau oxygénée a été longtemps discutée. On admet maintenant que les liaisons O-H se trouvent dans des plans différents en formant un angle dièdre :



$d_{O-O} = 1,48$Å; $d_{O-H} = 0,965$Å

Figure 7. Structure moléculaire de l'eau oxygénée

Propriétés chimiques de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée est un composé très endothermique, instable. Elle peut se décomposer de deux manières :

$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2$ $\Delta H = -21$ Kcal/mol

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$H_2O_2 \rightarrow H_2 + O_2 \qquad \Delta H = 31$ Kcal/mol

C'est pour cela qu'elle joue **le rôle d'oxydant plus que de réducteur.**

À la température ordinaire l'eau oxygénée est dans un faux équilibre et les solutions concentrées explosent au choc ou par légère élévation de la température. Parfois, la décomposition prend des allures explosives. On utilise donc seulement des solutions diluées d'environ 3%. La décomposition peut-être ralentie en présence d'un peu d'alcool ou d'acide phosphorique ou d'acide urique. Il y a des corps tels que : MnO_2, Pt, Ag, les bases, certains ferments etc qui accélèrent la transformation.

L'eau oxygénée comme agent oxydant.

L'eau oxygénée peut réagir comme oxydant en milieu acide aussi qu'en milieu basique.

Ses potentiels standard d'électrode indiquent qu'elle est un fort agent d'oxydation en solution acide et modéré en milieu basique :

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}77$ V

$H_2O_2 + HO^- + 2e^- \rightleftharpoons 3HO^- \qquad E^0 = 0{,}87$ V

L'eau oxygénée peut aussi jouer le rôle de réducteur, modéré en milieu acide et faible, en solution basique :

$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = -0{,}68$ V

$HO_2^- + HO^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O + 2e^- \qquad E^0 = 0{,}084$ V

Certains métaux et aussi des non-métaux sont transformés par H_2O_2 en composés oxygénés :

$2Ag + H_2O_2 = Ag_2O + H_2O$

$Na + H_2O_2 = Na_2O_2 + H_2$

$2As + 5H_2O_2 = 2H_3AsO_4 + 2H_2O$

Les sels au minimum sont oxydés en sels au maximum :

$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$

$MnSO_4 + H_2O_2 + 4NaOH = Na_2MnO_3 + Na_2SO_4 + 3H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$

$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$

$2K_4[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + H_2SO_4 = 2K_3[Fe(CN)_6] + K_2SO_4 + 2H_2O$

L'eau oxygénée comme réducteur

L'eau oxygénée est susceptible de jouer le rôle de réducteur vis-à-vis de certains oxydants tels que : $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, IO_3^-, IO_4^-, O_3, ClO^-, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ etc.

$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$

$2KMnO_4 + 3H_2O_2 = 2MnO_2 + 2KOH + 3O_2 + 2H_2O$

$2KMnO_4 + H_2O_2 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + O_2 + 2H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + 3H_2O_2 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3O_2 + 7H_2O$

$2KIO_3 + 5H_2O_2 + H_2SO_4 = I_2 + 5O_2 + K_2SO_4 + 6H_2O$

$2K_3[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + 2KOH = 2K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O + O_2$

L'eau oxygénée donne avec les sels, au même titre que l'eau, des composés d'addition tels que : $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$, $Na_2SO_4 \cdot H_2O_2 \cdot 9H_2O$, $Na_2O_2 \cdot 8H_2O_2$ etc.

Avec certains oxydes il se forme des peroxocomposés :

$SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_5$

$P_2O_5 + 2H_2O_2 + H_2O = 2H_3PO_5$

On peut **identifier l'eau oxygénée** en présence des oxydes de chrome, de titane, d'uranium avec lesquels elle forme des peroxocomposés fortement colorés.

Ainsi, l'eau oxygénée réagit soit avec l'anhydride chromique (CrO_3), soit avec le dichromate de potassium en présence d'un acide, en les transformant en peroxyde de chrome (CrO_5), bleu, qui se conserve en éther :

$K_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 = 2CrO_5 + K_2SO_4 + 5H_2O$ (en éther)

Le métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3), en milieu chlorhydrique, donne avec l'eau oxygénée un peroxocomposé rouge, $VO(O_2)Cl$:

$NH_4VO_3 + H_2O_2 + 2HCl = VO(O_2)Cl + NH_4Cl + 2H_2O$

Les solutions incolores de sels de titane(IV) en milieu acide deviennent jaune citron à cause de la formation de l'acide peroxotitanique :

$Ti(SO_4)_2 + 4H_2O_2 = Ti(OOH)_4 + 2H_2SO_4$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Quelques utilisations de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée est utilisée comme blanchisseur, désinfectant, source d'énergie, producteur de gaz, catalyseur de polymérisation, en synthèse chimique et dans les processus biologiques. Chaque fois que la combustion d'un combustible liquide (essence, fuel) doit avoir lieu en dehors de l'atmosphère (dans l'eau ou dans les espaces intersidéraux) on utilise l'eau oxygénée comme comburant. L'eau oxygénée est aussi un agent propulseur à cause de sa décomposition violente en oxygène et vapeur d'eau (dans certains hélicoptères ou dans les sous-marins), pour alimentation des fusées, rockets et autres engins.

5.2.4. OXYDES

En poids, l'oxygène des oxydes possède dans la croûte terrestre une abondance de 49,4%. Les seuls autres éléments qui rapprochent de cette valeur sont le silicium (25,7%) et l'aluminium (7,5%). En présence de l'oxygène, ces deux éléments forment des oxydes, qui sous forme d'argile et des roches, constituent les principaux composés de la surface terrestre. Ces oxydes peuvent former des composés mixtes avec beaucoup d'autres oxydes. Une partie de l'oxygène en excès forme aussi de nouveaux oxydes, qu'on trouve parfois sous forme de dépôts séparés : rutile, TiO_2, wolfram WO_3, pyrolusite MnO_2, mais plus souvent dissous dans les aluminates ou silicates. Ces solutions solides peuvent être considérées, soit comme des sels métalliques d'aluminates et des silicates, soit comme des simples oxydes mixtes.

La mer est aussi essentiellement une couche d'oxydes. C'est dans l'environnement des oxydes que la vie s'est développée et il n'est pas étonnant que de nombreux composés chimiques de notre corps soient des oxydes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Méthodes générales de préparation des oxydes

-par synthèse directe

La plupart des métaux (sauf les métaux nobles) et de non-métaux (excepté certains halogènes et les gaz rares) réagissent avec l'oxygène aux diverses températures, en formant des oxydes : Par exemple :

$4Li + O_2 = 2Li_2O$ (à la température ambiante)

$2Fe + 3/2O_2 = Fe_2O_3$

$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$; $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ (à 1000-1200^{0}C)

$S + O_2 = SO_2$

$E + O_2 = EO_2$ (E = Ge, Se, Te)

$4E + 3O_2 = E_4O_6$ (E = P, As, Sb) etc

-par décomposition thermique des oxydes supérieurs or des sels oxygénés :

$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$ $\quad 2PbO_2 = 2PbO + O_2$

$V_2O_5 = 2VO_2 + 1/2O_2$

$Mn_2O_7 \xrightarrow{400^0C} MnO_2 \xrightarrow{500^0C} Mn_2O_3 \xrightarrow{1000^0C} Mn_3O_4 \xrightarrow{1700^0C} MnO$

$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$

$Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons PbO + 2NO_2 + 1/2O_2$

-par réduction des oxydes supérieurs or d'autres composés oxygénés :

$TiO_2 + Ti = 2TiO$

$V_2O_5 + H_2C_2O_4 = 2VO_2 + 2CO_2 + H_2O$

$2H_2SO_4 + Cu = SO_2 + CuSO_4 + 2H_2O$

$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$

$2HNO_3 + 2SO_2 = N_2O + 2SO_3 + H_2O$

$8HNO_3 + 3Cu = 2NO + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$

-par grillage des sulfures ou oxydation d'autres composés avec de l'oxygène or d'autres oxydants :

$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2As_2S_3 + 9O_2 = As_4O_6 + 6SO_2$

$2NH_3 + 2O_2 = N_2O + 3H_2O$ (réaction non catalysée)

$2NH_3 + 5/2O_2 = 2NO + 3H_2O$ (réaction catalysée)

$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ (en présence des catalyseurs et à pression)

$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$

$3Ge + 4HNO_3 = 3GeO_2 + 4NO + 2H_2O$

$12Sb + 20HNO_3 = 3Sb_4O_{10} + 20NO + 10H_2O$

-par déshydratation des oxyacides or des hydroxydes :

$6HNO_3 + P_2O_5 = 2H_3PO_4 + 3N_2O_5$

$2HIO_3 \xrightarrow{235^0C} I_2O_5 + H_2O$

$4H_3AsO_4 \rightleftharpoons As_4O_{10} + 6H_2O$

$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$

-par décomposition de certains composés oxygénés par des acides

$MCO_3 + 2HCl = CO_2 + MCl_2 + H_2O$ (M = Ca, Sr, Ba, Fe)

$M^ICIO_3 + 2HCl = ClO_2 + 1/2Cl_2 + M^ICl + 1/2O_2$

$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$ etc

Classification des oxydes binaires

Il y a deux schémas d'après lesquels on classifie les oxydes : le premier, basé sur des considérations structurales et, le deuxième, basé sur le caractère acide-base des oxydes dans l'eau.

La structure des oxydes dépend essentiellement du type de liaison entre l'oxygène et l'autre élément. On peut ainsi les classer-en :

-oxydes ioniques,

-oxydes covalents-ioniques et

-oxydes covalents.

Les oxydes covalents, à leur tour, peuvent être :

-covalents simples ;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-polymérisés ou géants.

Suivant le deuxième critère les oxydes peuvent être **des oxydes métalliques ou basiques et des oxydes acides ou anhydrides acides.**

Classification structurale des oxydes des éléments du type *s-p*

L'oxygène forme avec les éléments situés à l'extrémité gauche du système périodique, à savoir les métaux alcalins et alcalino-terreux (sauf Be) aussi qu'avec les métaux de transition dans leurs états inférieurs d'oxydation, **des oxydes ioniques**. Avec ceux situés à droite du système périodique, l'oxygène forme **des oxydes covalents (ou moléculaires),** tandis qu'avec ceux situés au milieu, la liaison est intermédiaire entre ionique et covalente (tableau 14).

Des oxydes ioniques tels que MgO, CaO, possèdent des structures simples du type NaCl où les cations occupent des sites octaédriques. Al_2O_3 (corindon) cristallise toujours dans un réseau type NaCl où 2/3 des sites octaédriques sont occupés par les ions Al^{3+}, les lacunes tétraédriques restant vides.

Tableau 14. Classification structurale des oxydes des éléments *s-p*

Li	Be	B	C	N	O	F	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
				Polymérisés			
M_2O		M_2O				M_2O	
$\underline{M_2O_2}$	MO		MO				
		M_2O_3		M_2O_3			
MO_2	$\underline{MO_2}$		MO_2	MO_2	MO_2	MO_2	MO_2
				M_2O_5		M_2O_5	
					MO_3	MO_3	MO_3
						M_2O_7	

Note: Peroxydes et superoxydes sont soulignés

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

D'autre part, presque tous les oxydes des cations monovalents plus gros (Na_2O, K_2O) ont la structure anti-fluorine, dans laquelle le cation n'a que quatre plus proches voisins. Cs_2O a une structure en couche.

Les points de fusion sont les plus bas pour les oxydes des alcalins et beaucoup plus élevés pour les oxydes des alcalino-terreux, ainsi que pour ceux du type M_2O_3. Ces changements peuvent être expliqués par l'apparition d'un caractère covalent dans la liaison et aussi à cause de l'augmentation de la charge du cation.

Dans les oxydes covalent-ioniques, ceux d'aluminium, de gallium, d'indium, du type M_2O_3 et ceux du plomb et d'étain, du type MO_2, les liaisons ont un pourcentage d'ionicité et aussi un pourcentage de covalence. Le transfert électronique est d'autant plus incomplet que l'élément est moins électropositif et sa charge est plus élevée. La faible solubilité de ces oxydes dans l'eau est expliquée par la présence de la covalence dans la liaison E-O.

Les oxydes du type MO_2 cristallisent dans un réseau type rutile déformé.

Les structures des oxydes de non métaux s'étendent depuis les réseaux tridimensionnels (SiO_2), jusqu'à des molécules simples gazeuses (NO, SO_2, Cl_2O). On observe tous les types intermédiaires de polymérisation, non seulement dans les états solides ou liquides, mais aussi à l'état gazeux.

Les structures des oxydes les plus simples sont celles du chlore et des éléments de la deuxième période (C, N, F). Ici, les oxydes moléculaires sont presque tous des monomères à faibles points d'ébullition, NO_2 et ClO_3 étant des exceptions. Dans tous ces oxydes (sauf OF_2), il y a des liaisons p_π-p_π.

Parmi les éléments de la III-ème série, peu d'oxydes se comportent comme composés monomères, car les orbitales *3d* permettent un nombre de coordination plus élevé. L'accroissement de la polarisabilité de ces éléments plus lourds conduit à l'intensification des forces Van der Waals si bien que la volatilité des oxydes diminue considérablement de la II-ème à la III-ème période. L'effet de la polymérisation est de plus remarqué dans le groupe du silicium, tandis que celui de la polarisabilité, dans le groupe des halogènes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Parmi ces oxydes, seuls Cl_2O et Cl_2O_7 sont monomères aux états solides et liquides, d'autres (SO_3, P_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, As_2O_5, SiO_2) sont polymérisés en chaînes, cycles ou en structures bi- ou tridimensionnelles.

Plusieurs oxydes de non-métaux écrits sous leur forme monomère la plus simple, semblent être des molécules à un électron célibataire comme : NO, NO_2, ClO_2, ClO_3, BrO_2, BrO_3. Sauf NO et ClO_2 qui sont monomères à la température ambiante et NO_2 et ClO_3 aux températures élevées, tous les autres oxydes se présentent comme polymères à la température ordinaire. En comparant NO et NO_2, aussi que ClO_2 et ClO_3, on constate que l'oxyde inférieur ne se polymérise pas de manière notable, alors que les oxydes supérieurs dimérisent (NO_2 en N_2O_4 et ClO_3 en Cl_2O_6). La répulsion entre les doublets électroniques libres semblerait plus importante que la répulsion entre les atomes d'oxygène supplémentaires.

En résumé, les oxydes de non-métaux illustrent la variation générale des structures quand l'élément et l'oxygène ont des électronégativités de plus en plus différentes. On peut donc considérer qu'il se produit la transformation suivante :

Petites molécules individuelles → polymères → réseaux covalents géants → solides ioniques.

En ce qui concerne leur comportement acide-base on constate que dans des solvants non-polaires, les oxydes ont des propriétés très voisines de celles de leur état solide et liquide. Mais, en solution aqueuse, ils peuvent interagir avec l'eau, en donnant des protons ou des ions hydroxyle; ils agissent ainsi comme acides et bases.

D'après Lowry et Brőnsted un acide est une substance qui donne des ions H^+ au solvant, par exemple, qui forme H_3O^+ dans l'eau et une base est une substance qui enlève des ions H^+ du solvant en donnant donc des ions OH^- dans l'eau.

Les oxydes peuvent appartenir à une de ces deux catégories extrêmes : ceux qui se combinent avec un excès d'eau en formant oxyacides sont appelés **des anhydrides acides ou oxydes acides** (par exemple : SO_2, SO_3, CO_2, Cl_2O, P_2O_5 etc.) et ceux qui donnent avec de l'eau l'hydroxyde, sont connus sous le nom **d'anhydrides basiques ou oxydes basiques** (par exemple : Na_2O, CaO, BaO, MgO etc).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si l'oxyde est peu soluble dans l'eau, son caractère peut être évalué par sa réaction avec les solutions acides, quand il forme un sel :

$CaO + 2H_3O^+ = Ca^{2+} + 3H_2O$

$MnO + 2H_3O^+ = Mn^{2+} + 3H_2O$

En général, les oxydes acides sont formés par les non-métaux et par certains métaux de transition aux états supérieurs d'oxydation, tandis que ceux basiques sont donnés par les métaux alcalins, alcalino-terreux et aussi par les métaux de transition aux états inférieurs d'oxydation.

Il y a aussi **des oxydes amphotères** (par exemple Al_2O_3, ZnO, MnO_2 etc) qui sont capables de donner soit des protons, soit des ions hydroxyles avec de l'eau :

$ZnO + H_2O = ZnO_2^{2-} + 2H^+$

$ZnO + H_2O = Zn^{2+} + 2OH^-$

Une autre propriété utilisée pratiquement pour définir les oxydes amphotères est l'aptitude, s'il est insoluble dans l'eau, de se dissoudre à la fois dans des solutions acides et basiques :

$Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2O$

$Al_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O = 2[Al(OH)_4]^-$

Il y a une autre classe d'oxydes, dits **oxydes neutres.** Sont ceux des éléments en états d'oxydation inférieurs, qui ne possèdent ni propriétés acides, ni basiques (CO, N_2O, H_2O).

Un critère très intéressant d'apprécier le type de liaison entre un élément et l'oxygène est le rapport entre la charge et le rayon du cation. Donc, si ce rapport est grand, la capacité polarisante du cation est grande et le caractère covalent de la liaison aussi. D'après ces informations, SiO_2 est covalent et donc un oxyde acide (il n'existe pas Si^{4+}). La magnitude du rapport charge/rayon pour Al_2O_3 indique un degré de covalence plus grand que pour Na_2O or MgO, qui sont ioniques (Tableau 15).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau 15. Quelques rapports charge/rayon

Élément	Nombre d'électrons de valence	L'ion formé	Rayon atomique(nm)	Rayon ionique(nm)	Rapport charge/rayon
Na	$3s^1$	$\mathbf{Na^+}$	0,186	0,097	10
Mg	$3s^2$	$\mathbf{Mg^{2+}}$	0,160	0,066	30
Al	$3s^23p^1$	$\mathbf{Al^{3+}}$	0,143	0,051	59
Si	$3s^23p^2$	$\mathbf{(Si^{4+})}$	0,118	0,026	154

Les oxydes des métaux de transition

Les types d'oxydes que ces métaux forment sont très variés (Tableau 16). Dans ce tableau, les oxydes entre parenthèses sont très instables. Ceux soulignés sont non stœchiométriques et souvent métalliques.

Tableau 16. Classification des oxydes des métaux de transition

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	(MO)	(MO)	(MO)	MO	MO	MO	MO	M_2O MO	MO
M_2O_3	(M_2O_3) MO_2	M_2O_3 MO_2 M_2O_5	M_2O_3 MO_2 M_2O_5 MO_3	M_2O_3 MO_2 M_2O_5 MO_3 M_2O_7	M_2O_3 MO_2 MO_4	M_2O_3 (MO_2) oxydes « ioniques » et polymérisés	(M_2O_3) (MO_2)	(M_2O_3)	

petites molécules covalentes

Les oxydes des métaux de transition à faible valence s'écartent des structures régulières en partie à cause des effets de champ de coordinats. Ces déformations dépendent non seulement du nombre d'électrons *d*, mais aussi de la valence et des positions dans le tableau périodique de l'élément intéressé.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Par exemple, CrO_2 et TiO ne sont pas déformés, contrairement à MoO_2 ; or, tous ont deux électrons *d*.

Dans les oxydes des métaux de transition, vers la fin des séries, c'est la liaison covalente plus que les effets électrostatiques qui domine le nombre de coordination et la symétrie. Ainsi, ZnO a quatre voisins oxygènes en tétraèdre, tandis que HgO en a deux, linéaires. Les structures des CuO, PdO et PtO diffèrent par le fait que le cuivre a quatre proches voisins oxygènes dans un plan et deux autres plus éloignés, tandis que PtO et PdO possèdent uniquement les quatre proches voisins.

Au début des séries de transition, l'effet de la covalence et les déformations dues au champ de coordinats sont moins apparentes et des oxydes comme VO, TiO ont la structure du type NaCl.

D'autre part, ces oxydes peuvent être considérés comme des composés interstitiels où l'oxygène serait enfermé dans les interstices du réseau métallique, les atomes du métal en formant un réseau cubique centré.

La diffraction des rayons X effectuée sur des réseaux d'oxydes de métaux de transition relève le fait que certains d'entre eux sont non stœchiométriques. Par exemple, les oxydes FeO, MnO, TiO etc bien qu'ils possèdent le réseau type NaCl présentent un défaut du métal, tandis que Cu_2O, Ag_2O sont déficients en oxygène ; ils sont donc non stœchiométriques. Mais, NiO, par exemple, peut être préparé de façon presque stœchiométrique, étant un bon isolant, vert-pâle, mais on peut aussi le préparer à l'état d'oxyde noir ou gris, qui est un semi-conducteur moyen. Ce changement des propriétés provient de la présence des différents états d'oxydation du nickel (II et III), dans le même réseau. De même pour FeO, PtO_2, CuO.

Les facteurs qui influent la structure des oxydes à faible valence se manifestent aussi dans les oxydes à haute valence.

Pour ces oxydes la liaison M-M est la plus importante au début de trois séries, puis plus forte dans la seconde et troisième série, à cause du fait que les orbitales ***(n-1)d*** sont mieux exposées.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'effet général de l'augmentation de la valence se manifeste au long de la série dans le passage à des structures moléculaires.

Par exemple :

Oxyde	VO	V_2O_3	VO_2	V_2O_5
Structure	NaCl	Al_2O_3	TiO_2 déformé	P_2O_5

Mais, à un examen approfondi, on constate que dans VO_2 chaque atome de vanadium est entouré par six atomes d'oxygène à une distance de 1,76Å, deux à 1,86Å et trois à 2,03Å. Ici donc, le passage à covalence se manifeste non pas comme une diminution du nombre de coordination, mais comme une association plus étroite avec un atome particulier d'oxygène. L'unité VO^{2+} peut-être considérée comme un cation vanadyle distinct.

Une augmentation supplémentaire de la valence jusqu'à M_2O_5 conduit pour le vanadium à une structure moléculaire simple. Les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 manifestent deux types différents d'atomes du métal : l'un, possède un arrangement de six atomes d'oxygène en octaèdres déformés, l'autre, a deux atomes d'oxygène proches et cinq, plus éloignés. On peut donc envisager dans ces structures l'existence des cations MO_2^+.

Les oxydes du groupe six comportent des changements structuraux semblables à ceux du groupe cinq. Par exemple : CrO_3 comparé à V_2O_5 est un oxyde covalent avec une chaîne linéaire de tétraèdres reliés entre eux.

La structure de MoO_3 possède un réseau en couches, formé d'octaèdres déformés de groupes MoO_6, tandis que WO_3 est constitué par une simple insertion d'ions W^{6+} dans le réseau d'oxyde, qui est compact et tridimensionnel.

Les oxydes métalliques de très grande valence, M_2O_7 et MO_4, peuvent être considérés comme des oxydes moléculaires volatils simples.

Oxydes métalliques mixtes

Outre les oxydes simples du type A_mO_n les métaux forment une assez grande variété d'oxydes mixtes du type $A_xB_yO_z$ qui contiennent deux ou trois ions métalliques différents.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les critères d'après lesquels on peut classifier ces oxydes sont :

-la stœchiométrie des oxydes et

-la structure cristalline.

Le premier critère est moins indiqué pour ces oxydes à cause du fait qu'il y a des situations quand à la même formule empirique correspondent plusieurs composés ayant des structures cristallines différentes. Par exemple, $CaCO_3$, $CaSiO_3$ et $CaTiO_3$ bien qu'ils aient la même formule brute, ABO_3, cristallisent dans des systèmes différents. Dans le réseau du $CaTiO_3$ il y a des unités structurales formées par des ions singuliers, tandis que dans les autres composés il y a des ions poly-atomiques CO_3^{2-} ou $(SiO_2)_n$, respectivement.

Donc, on peut en conclure, que le critère indiqué pour classifier ces oxydes est celui structural.

Les principaux oxydes mixtes sont :

-du type spinelle, AB_2O_4

-du type perovskite, ABO_3

-du type ilmenite, ABO_3

Oxydes mixtes du type spinelle

La dénomination du « spinelle » provient du représentant du groupe, $MgAl_2O_4$, le spinelle, dont la structure a été déterminée par Bragg en 1915.

Dans un réseau cristallin du type spinelle, la maille élémentaire contient 32 ions d'oxygène, dans un arrangement cubique compact. Cela signifie qu'il y a 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques, par maille. Les 64 charges positives nécessaires pour assurer la neutralité électrique de la cellule sont procurées par des paires d'ions positifs dans des états d'oxydation différents, les plus souvent rencontrés étant :

$$\mathbf{A^{2+}2B^{3+}} \qquad \mathbf{A^{4+}2B^{2+}}$$

$$(2:3) \qquad (4:2)$$

Suivant la manière d'occupation des sites tétraédriques et octaédriques, on distingue deux types de structures spinelle :

-des spinelles normaux, AB_2O_4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-des spinelles inverses, $B(AB)O_4$

Dans les spinelles normaux 2:3, les ions A^{2+} occupent 1/8 des sites tétraédriques et les ions B^{3+}, ½ des sites octaédriques ce qui signifie la formule $A_8B_{16}O_{32}$, soit AB_2O_4.

Dans les spinelles inverses 2:3, tous les ions A^{2+} et moitié des ions B^{3+} occupent ½ des lacunes octaédriques et l'autre moitié des ions B^{3+} occupent 1/8 des lacunes tétraédriques de telle sorte qu'on peut écrire la formule $B_8(A_8B_8)O_{32}$ soit AB_2O_4.

Spinelles normaux 2:3

$MgAl_2O_4$, $MgMn_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $CoCo_2O_4$

Spinelles inverses 2:3

$Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$, $Fe^{3+}(Ni^{2+}Fe^{3+})O_4$, $Mn^{2+}(Ni^{2+}Mn^{3+})O_4$

Spinelles inverses 4:2

$Pb^{2+}(Pb^{4+}Pb^{2+})O_4$, $Zn^{2+}(Ti^{4+}Zn^{2+})O_4$

Tous les spinelles 4:2 sont inverses.

Les spinelles provenant par le remplacement du Fe^{2+} dans la magnétite par de divers ions divalents, comme Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} etc sont connus sous le nom des ferrites, composés chimiques avec des propriétés magnétiques intéressantes.

Oxydes mixtes du type perovskite (ABO_3)

À ce type cristallin appartiennent de nombreux composés dans lesquels la somme des états d'oxydation de A et B est six :

Par exemple :	A	B	
	2	4	$CaTiO_3$, $BaTiO_3$
	3	3	$AlYO_3$, $FeLaO_3$
	4	2	$TiBaO_3$, $ZrCaO_3$
	5	1	$NbRbO_3$

Dans la structure du perovskite, $CaTiO_3$, les ions O^{2-} sont disposés en trois réseaux cubiques simples, les cations Ti^{4+}, en cube simple et les ions Ca^{2+}, aussi en cube simple, autrement dit, les ions O^{2-} se trouvent au milieu des arêtes du cube, l'ion Ca^{2+}, au sommets du cube et Ti^{4+}, au centre du cube.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Oxydes mixtes du type ilménite

Ces oxydes appartiennent aux types suivants :

$A^{2+}B^{4+}O_3$ A^{2+} = Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni

B^{4+} = Ti

$A^{+}B^{5+}O_3$ A^{+} = Li, Na

B^{5+} = Nb, Ta, Sb, Be

La majeure partie appartient à la première classe.

Dans le réseau d'ilménite, les ions O^{2-} sont disposés dans un réseau hexagonal compact et les ions A et B occupent 2/3 des sites octaédriques.

Peroxydes et superoxydes des métaux

Les oxydes métalliques étudiés jusqu'ici ne contenaient que l'anion O^{2-}. Il existe aussi deux autres séries d'oxydes, **les peroxydes et superoxydes** renfermant les anions $(O_2)^{2-}$ et O_2^{-}, respectivement. À l'exception des alcalins et des métaux plus lourds du groupe 2, ces composés sont très instables. En présence d'une quantité abondante d'oxygène, l'oxyde formé dépend de l'élément alcalin considéré, par exemple, il se forme Li_2O, Na_2O_2, KO_2 et CsO_2.

Les différences de ces comportements résultent nettement de la stabilité des réseaux. Avec le très petit cation Li^{+}, on obtient un réseau très stable avec le petit anion oxyde, O^{2-}. Cependant, quand augmente la taille du cation, la stabilité des peroxydes et superoxydes s'accroît par rapport aux oxydes. Dans les oxydes des métaux plus lourds, les cations s'entassent très étroitement en vue d'une stabilité optimale et le réseau se dilate par formation d'oxyde de degré plus élevé.

Les peroxydes des métaux alcalins sont parmi les oxydants les plus forts. Ils sont utilisés pour solubiliser de nombreux composés minéraux, les éléments étant d'ordinaire, transformés en leurs états de valence les plus élevés. On les emploie également pour décomposer les matières organiques et comme carburants pour fusées.

Les mieux connus peroxocomposés des non-métaux sont les peroxyanions du soufre, du carbone et du phosphore.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Parmi les métaux, on a obtenu des composés peroxo bien définis, en particulier dans le cas du vanadium et du chrome et on a signalé des composés analogues de Ti, Zr et Hf. Par exemple, CrO_5, K_3CrO_8, $Ti(OOH)_4$ etc.

5.2.5. HYDROXYDES ET OXYACIDES

Hydroxydes

Les composés qui contiennent un ou plusieurs groupements **OH** liés à l'atome d'un élément, sont appelés des hydroxydes. Le type de liaison E-OH dépend de la nature de l'élément et détermine la structure et les propriétés du composé.

La majeure partie des métaux forment des hydroxydes du type $M(OH)_n$, avec des exceptions : les métaux nobles, ceux du groupe 4 (Ti, Zr, Hf), du groupe 5 (V, Nb, Ta), du groupe 6 (Cr, Mo, W) (moins Cr^{2+}, Mo^{3+}), du groupe 7 (Mn, Tc, Re) (moins Mn^{2+}), Cu(I), Ag(I), Hg(II), Sn(IV), Pb(IV). Ceux-là donnent des oxydes hydratés, $M_xO_y \cdot nH_2O$.

On peut diviser les hydroxydes des éléments des groupes principaux, ainsi que les oxydes, en trois classes : **basiques, amphotères et oxyacides.**

Les hydroxydes basiques sont formés par les métaux alcalins (excepté Li) et les métaux alcalino-terreux (excepté Be). Les oxydes des métaux alcalins réagissent violemment avec l'eau, en donnant des solutions alcalines. Ces solutions des hydroxydes alcalins absorbent le CO_2 de l'air et forment des carbonates ou hydrogéno-carbonates :

$$2MOH + CO_2 \rightleftharpoons M_2CO_3 + H_2O$$

$$MOH + CO_2 \rightleftharpoons MHCO_3 \qquad (M = Li, Na, K, Rb, Cs)$$

Les hydroxydes alcalins sont des composés cristallins, blancs, hygroscopiques, très solubles dans l'eau. Ils sont également très solubles dans d'autres solvants donneurs d'oxygène, comme l'alcool, de sorte qu'on puisse utiliser la potasse alcoolique pour chasser l'eau, et par exemple, provoquer des réactions de condensation. Ils se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

volatilisent sans décomposition, excepté LiOH. Leurs propriétés sont donc, en grande partie, celles de l'ion hyroxyle, qui est un nucléophile extrêmement puissant.

MgO réagit plus lentement et sans élimination d'énergie avec l'eau; les oxydes de Ca, Sr, Ba réagissent de plus en plus énergique. Ces hydroxydes sont moins solubles, moins stables et donc moins basiques. Ils sont transformés en oxydes, par chauffage.

Les oxydes de Be, Al, Ga, Sn, Pb sont amphotères. Ils forment des cations hydratés en solutions acides et des anions hydroxydes, en solutions alcalines. Par exemple, le seul hydroxyde amphotère d'un métal *s*, $Be(OH)_2$, donne :

$$Be(OH)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Be^{2+} + 2H_2O$$

$$BeO + 2OH^- + H_2O \rightleftharpoons [Be(OH)_4]^{2-}$$

Bi_2O_3 est un oxyde basique; il n'est pas soluble dans l'eau, mais réagit avec des acides, en formant des sels:

$$Bi_2O_3 + 2HCl \rightleftharpoons 2BiOCl + H_2O$$

Le caractère basique augmente dans le groupe de haut en bas, ainsi que la solubilité. On explique cette variation par la diminution de l'énergie réticulaire due à l'augmentation de la distance inter-ionique.

Quand décroît le volume du cation dans les groupes 1 et 2, l'association de l'ion HO^- avec les cations métalliques augmente et les composés sont des bases plus faibles. Ainsi, la faiblesse de l'hydroxyde de lithium est comparable, comme base, à celle de l'acide formique, comme acide. Les hydroxydes des métaux alcalino-terreux se forment plus facilement grâce à la charge plus forte sur le métal. La constante d'association augmente de $[BaOH]^+$ à $[MgOH]^+$ et le long de la série suivante des ions divalents des métaux de transition :

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$$

Les hydroxydes métalliques du groupe 3 sont associés, mais ils sont instables et donnent l'oxyde hydraté.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les hydroxydes du groupe 12 (l'ancien groupe IIB) s'associent progressivement, suivant l'ordre $Cd^{2+} < Zn^{2+} < Hg^{2+}$, mais les sels de Hg(II) donnent immédiatement l'oxyde. Ici, le facteur important est plutôt la polarisation que le volume du cation.

Dans les hydroxydes cationiques, la condensation interne est souvent préférée à la condensation intermoléculaire ; et il en résulte très souvent des oxocations, tels que VO_2^+, VO^{2+}, MoO_2^{2+}, UO_2^{2+} etc or des sels basiques : AlO(OH), BiOCl, FeOCl, etc.

Méthodes de préparation des hydroxydes

- par réaction d'un métal avec de l'eau :

$M + H_2O = MOH + 1/2H_2$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs)

- par réaction de l'oxyde avec de l'eau :

$M_2O + H_2O = 2MOH$ (M = métal alcalin ou alcalino-terreux)

- par réaction des métaux ou des oxydes avec des bases fortes :

$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightleftharpoons 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2$

$Al_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O \rightleftharpoons 2[Al(OH)_4]^-$

- par électrolyse des halogénures alcalins:

$2NaCl\ (aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow{electrolyse} 2NaOH + H_2 + Cl_2$

- par hydrolyse des hydrures, carbures, phosphures etc:

$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$

$Na_3P + 3H_2O = 3NaOH + PH_3$ etc

Structure des hydroxydes

Comme l'ion OH^- est iso-électronique avec F^- et son rayon (si on le considère sphérique) est compris entre les rayons du chlore et fluor, on peut s'attendre que les hydroxydes aient des structures similaires à celles des halogénures, ce qui et vrai pour certains hydroxydes. Mais, comme les forçes directes d'interaction entre deux groupes OH^- adjacents liés aux ions métalliques différents dans les hydroxydes feuilletés sont fortes, les structures sont moins compactes.

Ainsi, les hydroxydes des métaux alcalins cristallisent dans des réseaux ioniques (excepté LiOH), cubiques, du type NaCl, surtout aux températures élevées.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

LiOH adopte une structure en couches, Li^+ ayant le nombre de coordination 4.

Les hydroxydes des métaux alcalino-terreux cristallisent dans le système hexagonal, type brucite, semblable à une structure type CdI_2, feuilletée. Dans les hydroxydes $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ chaque M^{2+} est entouré par six groupes OH^- et chaque ion OH^- par trois ions M^{2+}.

α-Al_2O_3, la forme stable de l'hydroxyde, cristallise dans une structure en couches où il y a des octaèdres $Al(OH)_6$ avec des liaisons hydrogène entre les groupes OH. Chaque couche est formée par deux plans de groupes OH^- où les ions Al^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques.

Oxyacides

Les oxyacides sont parfois appelés oxo-acides, pour montrer qu'ils contiennent des groupes « XO », dans leurs structures ; toutefois, nous utiliserons ici le terme le plus habituel. Ces oxyacides et leurs sels forment un groupe de composés nombreux et complexes. On les classe comme suit :

a. **Oxyacides simples**, c'est-à-dire ne contenant qu'un atome de l'élément-père. Ce groupe est souvent divisé en deux sous-groupes :

1. ceux ne contenant que de groupes O et OH ;
2. ceux où un groupe OH est remplacé par H, F, SH, NH_2 ou OOH.

b. **Acides en chaînes**, où deux ou plusieurs atomes de l'élément central sont liés ensemble ;

c. **Acides condensés**, formés par élimination d'eau entre deux acides simples. Les atomes de liaison sont des oxygènes.

Les oxyacides simples sont formés par des non-métaux, des semi-métaux (Sn, Se, Te) et aussi par des métaux de transition à partir du groupe 3. En général, quand l'élément père est à sa valence maximale (3, 4, 5 et 6) la dénomination de l'acide est en «ique» et celle des sels en «ate». Lorsque l'élément-père manifeste une valence inférieure de 2 à sa valence maximale, l'acide est en «éux» et les sels en «ites». Les oxyacides halogénés forment une exception à ces règles, car, l'acide le plus fort (où

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

l'élément central est heptavalent) est appelé « per-ique » et les sels, «per-ates». D'autre part, l'acide où l'halogène est pentavalent est appelé « ique », le trivalent, « eux » et le monovalent, « hypo-eux ».

On a peu étudié les structures des acides des non-métaux et celles des métaux de transition aux états de valence élevés, mais on connaît bien leurs anions de formule de type XO_n^{m-}, où n varie de 1 à 6 (Tableau 17).

Ces anions forment des cristaux de type salin avec des gros cations métalliques ($BaSO_4$) ou avec des cations plus petits et hydratés, comme $Mg(H_2O)_6(SO_4)\cdot H_2O$.

Tableau 17. Structures de quelques anions oxyacides

Anion	Géométrie	Exemples
XO^{m-}	Linéaire	ClO^-, O_2^{2-}, O_2^-
XO_2^{m-}	Angulaire	NO_2^-, ClO_2^-
XO_3^{m-}	Plane triangulaire Pyramidale	BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^- ClO_3^-, SO_3^{2-}, BrO_3^-
XO_4^{m-}	Tétraédrique Déformée	SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^- HPO_3^{2-}, $H_2PO_2^-$
XO_6^{m-}	Octaédrique	$[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[Sb(OH)_6]^-$, $[Te(OH)_6]$

Les anions XO_2^{m-} sont généralement angulaires. On peut noter que les seuls ions plans de formule XO_3^{m-} dérivent des non-métaux de la deuxième période du tableau. Les anions ClO_3^- et SO_3^{2-} ont une structure pyramidale. C'est un autre indice de l'importance de la double liaison qui domine la stéréochimie de la deuxième série, par rapport à la troisième. Dans la plupart des cas, les anions des éléments de la deuxième et de la troisième série ont la formule XO_4^{m-} quand l'élément a la valence de groupe et ils sont presque invariablement tétraédriques. Dans les dernières séries, la formule habituelle est XO_6^{m-}, octaédrique. La répartition des éléments suivant l'un ou l'autre des ces deux types d'anions dépend du rapport des rayons et du nombre d'orbitales *d* ou *f*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

disponibles. Dans les oxyanions d'états de valence inférieurs on peut trouver des déformations dues aux électrons *d*, ce que n'est pas le cas dans les états plus élevés.

Concernant les longueurs des liaisons dans les anions oxyacides, on peut tirer la conclusion suivante : quand augmente le nombre des atomes d'oxygène associés à l'atome central X dans les anions XO_n^{m-}, les distances décroissent tandis que les doublets libres sur l'atome X augmentent la distance X-O. C'est peut-être un autre exemple de la répulsion électronique plus forte entre des doublets libres qu'entre des électrons de liaison, comparée à celle entre des électrons de liaisons différentes.

Tous les oxyacides sont acides par ionisation des groupes OH qu'ils contiennent, mais cette ionisation dépend, dans une large mesure, du nombre d'atomes d'oxygène attachés à l'atome central. Pour les oxyacides des éléments typiques et des éléments de transition on peut être guidé correctement par des règles empiriques, comme celles de Pauling.

Si on formule l'acide : $XO_p(OH)_q$,

1.Les constantes successives de dissociation sont dans le rapport :

$$K_1/K_2 \approx K_2/K_3 \approx 10^5$$

2.quand p = 0, l'acide est très faible, $K_1 \approx 10^{-7}$;

quand p = 1, l'acide est faible, $K_1 \approx 10^{-2}$;

quand p = 2, l'acide est fort, $K_1 \approx 10^{+3}$, $K_2 \approx 10^{-2}$

quand p = 3, l'acide est très fort, $K_1 \approx 10^{+8}$, $K_2 \approx 10^{+3}$

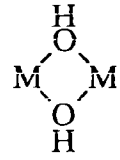
(chaque cas est indépendant de la valeur de q).

Les acides en chaînes contiennent des liaisons d'élément à élément sans pont d'oxygène, par exemple, l'acide hypoborique, $H_4B_2O_4$, l'acide oxalique, $H_2C_2O_4$, l'acide dithionique, $H_2S_2O_6$.

La polymérisation par condensation pour former des **polyanions et hydroxydes polymères** implique la perte d'eau entre deux groupes hydroxyles :

$2MOH \rightleftharpoons M_2O + H_2O$, mais on peut aussi obtenir des polymères grâce à un système de pont, formé par des groupes OH,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



ou par des liaisons hydrogène: MOH... OM. Ce dernier type de polymérisation est assez faible dans l'eau, car le solvant lui même forme des fortes liaisons hydrogène. Ces réactions se rencontrent avec les groupes hydroxyles d'espèces cationiques aussi bien qu'anioniques. Au moins quarante éléments donnent des espèces oxydées et polymérisées, en solution aqueuse. Parmi les exemples, se place la formation de l'anion dichromate $(Cr_2O_7)^{2-}$ dans des solutions acides de chromate et la formation, en solution alcaline, des hydroxo-complexes cationiques polynucléaires de l'ion Co(III), comme $[Co(en)_2(OH)_2]^+$ (en= éthylène-diamine).

En général, les espèces polymères ne s'obtiennent qu'avec des ions centraux dans un état de valence égal ou supérieur à trois; les exceptions les plus notables sont les cations divalents polarisants de Be, Sn, Pb, Cu et Ni.

La polymérisation des hydroxydes décroît jusqu'au groupe 15 (dans les groupes *s-p*), ce qui s'accorde bien avec le fait que la polarisation croissante de l'eau par les cations, augmente ce phénomène. D'autre part, la polymérisation de l'oxyanion croît jusqu'au groupe 16 (toujours en se référant aux éléments *s-p*). Cette inversion reflète le passage des bases faibles aux bases fortes dans le groupe 2 et des acides forts aux acides faibles dans le groupe 16. Ce sont donc les bases faibles et les acides faibles qui se polymérisent.

En voilà quelques exemples des oxyanions et hydroxydes cationiques polymérisés :

Oxyanions : $[Si_2O_7]^{6-}$, $[Si_3O_9]^{6-}$, $[B_3O_6]^{3-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ etc

Hydroxydes : $[Be_3(OH)_3]^{3+}$, $[Bi_6O_6]^{6+}$ etc

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3. LE SOUFRE

Le soufre, à cause de la facilité de son extraction, est connu et utilisé depuis la plus haute antiquité. Son nom grec a donné le préfixe « thio » pour certains de ses composés.

Le soufre se rencontre dans la nature à l'état libre et sous forme de combinaisons, sulfures et sulfates. Par ordre d'abondance, il vient le treizième, à peu près à égalité avec le phosphore.

Le soufre se trouve sous forme native (en Sicile, Louisiane, Texas, Mexique, Sibérie etc), sous forme de sulfures : FeS_2, *la pyrite*, ZnS, *la blende*, $CuFeS_2$, *la chalcopyrite*, PbS, *la galène*, CuS, *la covellite*, Cu_2S, *la calcozyne*, As_4S_4, *le réalgar*, As_2S_3, *orpiment*, Ag_2S, *l'argyrose* et sous forme de sulfates : $CaSO_4$, *l'anhydrite*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *le gypse*, $BaSO_4$, *la baryte*, $SrSO_4$, *la célestine*, $MgSO_4 \cdot H_2O$, *la kiesérite*.

Le soufre natif a pris naissance dans les environnements des volcans par la réaction de l'hydrogène sulfuré et le dioxyde de soufre. On peut se former aussi, dans la nature, par oxydation de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures par l'oxygène de l'air, par sédimentation du soufre des eaux souterraines riches en hydrogène sulfuré etc.

Le soufre, combiné de diverses manières, se rencontre dans l'houille et dans le coke d'où il passe en ses produits de distillation (H_2S et CS_2). On le trouve aussi dans le règne animal et végétal. Le corps humain en contient 0,2% environ.

Extraction et raffinage du soufre

La plus grande partie du soufre élémentaire est extrait des gisements où il se trouve à l'état natif. Cependant, on le retire aussi des sulfures et des sulfates et on en récupère des quantités importantes dans les gaz combustibles.

Jusqu'à la fin du XIX^e siècle, la Sicile a fourni les 9/10 de la production mondiale du soufre. Les gisements, d'origine volcanique, se trouvent à des profondeurs qui ne dépassent pas 300 m. À cause du manque du combustible, on en utilise le soufre.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deux dispositifs sont actuellement en usage : celui de « calcaroni » et celui des « fourni ».

Dans le premier cas, le minerai (soufre natif, sous forme d'un bloc, appelé « **calcaroni** ») est entassé (2-3000 tonnes) dans un four ouvert, en maçonnerie, puis enflammé. Une partie du soufre serve de combustible et le reste fondu s'écoule à la partie inférieure du four où on se sépare des impuretés ($CaCO_3$, $CaSO_4$ etc). De la quantité introduite de soufre natif on recueillit environ 50-70%, le reste étant perdu soit sous forme de SO_2, soit comme CaS obtenu par réduction du $CaSO_4$ par le soufre. L'anhydride sulfureux dégagé en quantité notable peut être dangereux pour la végétation. L'opération peut durer 2-3 mois.

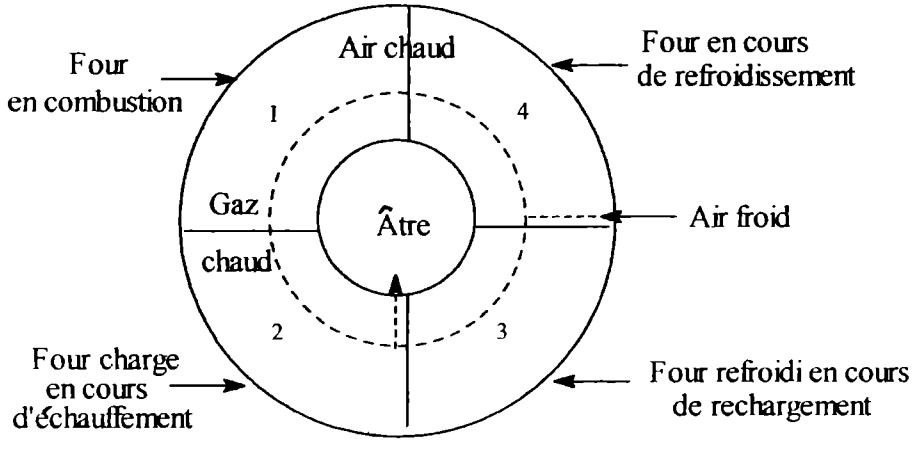


Figure 8. Le système « fourni » pour l'extraction du soufre

Les systèmes « fourni » constituent un progrès, puisqu'on peut récupérer la chaleur dégagée par la combustion du soufre. Les fours sont disposés circulaire, de telle sorte que le premier fonctionne avec l'air préchauffé dans le four 4, qui est éteint (Figure 8). En même temps, le four 3 est vidé et chargé. Les gaz du 1^{e} four sont passés dans le 2^{e} qui est chauffé, etc.

On utilise de préférence des fours Gill, constitués par une série de cellules remplies de minerai. La première, est chauffée au charbon et les gaz chauds, qui sortent,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

servent à chauffer la cellule suivante etc. Les cellules sont réunies dans un bloc en ciment par où passe de l'air. C'est un procédé continu et le rendement atteint 70-75%.

Le procédé H.Frasch. Les puissants gisements de soufre trouvés en Louisiane et au Texas sont d'origine sédimentaire. Ils comportent une couche d'environ 60 m d'épaisseur, faite d'un mélange de soufre et de calcaire, située à 180-400 m de profondeur sous des sables mouvants, ce qui fait l'exploitation par mine, impossible.

L'extraction est réalisée par le procédé Frasch, qui consiste à fondre le soufre par de la vapeur d'eau surchauffée, amenée par une sonde et, à le faire monter à la surface par de l'air comprimé. La température de la vapeur d'eau est d'environ 160^0C. Dans la figure 9 il y a un schéma de l'installation de Frasch.

Le soufre remonté à la surface, sous forme d'émulsion, se solidifie lentement dans des bacs. La masse solidifiée est ensuite attaquée à l'explosif ou par des moyens mécaniques.

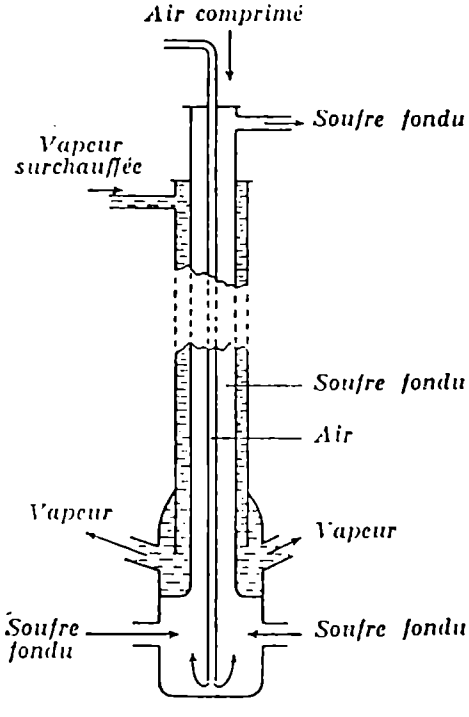


Figure 9. Extraction du soufre par le système Frasch

Préparation du soufre à partir des sulfures et sulfates

Certains pays riches en pyrite en utilisent une partie de sulfures et de sulfates pour extraire du soufre. Ainsi, en Norvège, on produit le soufre par **le procédé Orkla** :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

on traite au four à cuve, un mélange de pyrite, de quartz, de calcaire et de coke avec insufflation d'air à la base. Le mélange gazeux recueilli au sommet du four contient outre l'azote, de la vapeur de soufre et, en quantités plus faibles, H_2S, SO_2, COS et CO_2. Ce mélange passe sur un catalyseur à base de fer sur lequel H_2S et SO_2 réagissent entre eux pour donner de l'eau et du soufre qui se condense dans une chaudière.

Les sulfures de calcium et de baryum peuvent constituer des intermédiaires pour l'obtention du soufre. Ils sont décomposés par des acides en donnant le sulfure d'hydrogène dont il est aisé d'extraire le soufre **(le procédé Chance).** On utilise le sulfure de calcium, résidu du procédé Leblanc (pour la préparation du NaOH) or obtenu du gypse par réduction avec le carbone :

$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$

$CaS + 2HCl = CaCl_2 + H_2S$

$H_2S + 1/2O_2 + 2N_2 = S + H_2O + 2N_2$

La bauxite catalyse cette réaction.

Récupération du soufre des combustibles

Les combustibles gazeux d'où on peut récupérer le soufre sont : le gaz de houille, le gaz à l'eau, le gaz naturel, le gaz de raffinerie. Dans ces combustibles le soufre se trouve, en principale, sous forme de H_2S. On procède presque toujours par voie sèche, en l'oxydant en présence de l'air et de l'eau au contact des catalyseurs solides, comme l'hydroxyde de fer.

Les réactions sont les suivantes :

$2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightleftharpoons 2FeS + S + 6H_2O$ $\quad \Delta H = -46$ Kcal/mol

$2FeS + 3/2O_2 + 3H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)_3 + 2S$ $\quad \Delta H = -133$ Kcal/mol

Pour éviter la formation de SO_2, la température doit rester inférieure à 50^0 C.

Le soufre obtenu par « le procédé calcaroni » contient comme impuretés du bitume, du sable, des substances minérales etc. Pour sa purification on utilise la distillation dans un cylindre en fonte, chauffé à 450^0C. La vapeur du soufre est

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

condensée après, dans une chambre en plomb. On l'obtient sous forme d'une poudre (« fleur de soufre ») si la distillation se fait lentement et la condensation est sous 112^0C.

La purification du soufre par affinage peut se réaliser soit par volatilisation des matières bitumineuses à une température de 120 à 130^0C, inférieure à la température d'inflammation du soufre à l'air qui est de 250^0C, soit encore par distillation en vide.

Propriétés physiques du soufre

Le soufre solide existe sous deux variétés cristallines différentes : S_α et S_β . Le S_α est stable jusqu'à $95,6^0$C quand il se transforme en S_β. Il cristallise dans le système orthorhombique, sous forme d'octaèdres jaunes, transparents. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le benzène, l'alcool et l'éther, très soluble dans le sulfure de carbone d'où on peut le cristalliser. Le S_β fond à 119^0C et cristallise par refroidissement lent, en prismes du système monoclinique (soufre prismatique). Les cristaux se présentent en fines aiguilles transparentes. Par refroidissement au-dessous de $95,6^0$C, S_β redonne S_α. Cette transformation réversible à une température donnée est appelée **allotropie cristalline énantiotrope**. Bien que la transformation $S_\alpha \leftrightharpoons S_\beta$ soit réversible, il est possible, en chauffant ou refroidissant rapidement, d'obtenir S_α ou S_β en état de faux équilibre, hors de leur domaine de stabilité. La vitesse de transformation n'est, en effet, pas grande et des cristaux de S_β, ramenés à la température ordinaire, ne se transforment pas en S_α qu'au bout de plusieurs jours. Ils gardent quand même leurs formes extérieures prismatiques, mais deviennent opaques, par formation de petits cristaux orthorhombiques. Ce phénomène est connu sous le nom de **pseudomorphisme.**

Si on chauffe rapidement le S_α on peut dépasser le point de transformation sans rien se produire et à $112,8^0$C on obtient le S_α fondu.

L'étude aux rayons X montre que les formes du soufre solide α et β sont constituées par un réseau cristallin moléculaire, chaque molécule ayant la formule S_8 et

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

une structure octogonale (figure 10), les centres des huit noyaux étant situés 4 à 4 dans deux plans parallèles.

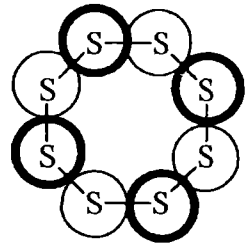


Figure 10. Structure moléculaire du S_8

La fusion du soufre est accompagnée d'une absorption de chaleur et d'une augmentation du volume. Le liquide obtenu est jaune clair, fluide. Ce liquide est d'abord constitué de mêmes molécules cycliques S_8 que les variétés α et β et on l'appelle S_λ. Mais, dès la température de fusion, les anneaux S_8 s'ouvrent, pour donner des molécules linéaires, variété qu'on appelle S_π. Les deux variétés restent en équilibre jusqu'à 160^0C environ :

$$S_\lambda \rightleftharpoons S_\pi - Q$$

C'est encore un phénomène d'allotropie, mais pas une cristalline où les deux variétés forment deux phases différentes. S_λ et S_π coexistent dans une seule phase liquide. Il s'agit d'un phénomène **d'allotropie dynamique.**

Si l'on porte le soufre fondu à une température supérieure à 160^0C il devient, tout à coup, tellement visqueux que l'on peut, sans qu'il s'écoule, retourner le récipient dans lequel on opère. Sa coloration passe au rouge foncé et l'on observe aussi d'autres variations brusques de ses propriétés physiques (densité, indice de réfraction, chaleur spécifique etc).

Ce changement résulte d'une modification de structure confirmée par l'étude des spectres de rayons X. Les cycles du soufre se sont ouverts sous l'influence de la température, puis se sont unis bout à bout, pour former un polymère.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si du soufre fondu vers 160^0C est refroidi brusquement par coulée dans l'eau, se trouve maintenu, à la température ordinaire, l'état acquis à 160^0C. Ce soufre est mou, élastique. Une partie de lui se dissout dans le sulfure de carbone (c'est le **soufre α**), et une autre partie est insoluble ; c'est **le soufre μ** ou **soufre plastique.** Le soufre μ présente des analogies avec le caoutchouc. Etiré au maximum, il donne un diagramme de fibres textiles, les éléments des chaînes s'étant orientés parallèlement à l'axe de traction. Ce soufre mou est paramagnétique, puisque chaque atome du soufre extrême a un électron célibataire. Au-delà de 230^0C, le soufre visqueux est redevenu fluide, à cause de la fragmentation des chaînes, la coloration diminue elle-aussi. Le soufre bout à 444^0C. Quand la température augmente, la molécule se simplifie en cycles S_6 à 600^0C, S_4 vers 700^0C et en molécules S_2 à 800^0C. Au-delà de 1800^0C, il n'y a que du soufre atomique.

Propriétés chimiques du soufre

La configuration électronique du soufre est $[Ne]3s^23p^4$. Il peut donc compléter cette couche soit en recevant 2 électrons pour former S^{2-} (son diamètre est voisin de 1,7Å), forme sous laquelle il existe avec les éléments fortement électropositifs, soit, théoriquement, par la perte de 6 électrons, l'ion ainsi formé S^{6+} ayant le diamètre de 0,3Å. Mais la grande polarisation produite par cet ion transforme la liaison en covalence, même avec les éléments les plus électronégatifs. Donc il n'y a pas S^{6+}. Les ions S^{2-} ont la tendance à s'unir entre eux en formant des chaînes, plus au moins longues, qui à leur tour, peuvent constituer des ions ; c'est le cas des polysulfures alcalins et alcalino-terreux. Cette tendance du soufre de former des molécules cycliques ou linéaires avec lui-même or avec d'autres éléments, le distingue de son homologue, l'oxygène, dont la molécule est toujours O_2.

Le soufre réagit à la température ordinaire avec la plupart des éléments, la réaction avec les métaux étant parfois fortement exothermique.

Dans l'ensemble, le soufre fonctionne plutôt comme élément électropositif, donc comme réducteur.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ses principaux composés correspondent aux degrés d'oxydation -II, +IV et +VI.

Le soufre à l'ébullition ou à l'état de vapeur réagit avec l'hydrogène, en formant de l'hydrogène sulfuré :

$$H_2 + S \xrightarrow{400^0 C} H_2S$$

Avec l'oxygène il y a formation de dioxyde de soufre. Le soufre est miscible en toutes proportions, avec le sélénium et le tellure, à l'état liquide, en donnant des cristaux mixtes.

Par l'action directe du soufre sur les diverses variétés du phosphore, à différentes températures, on obtient les sulfures suivants : P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7, P_4S_{10}, tandis qu'avec l'arsenic il se forme As_4S_4 et As_4S_{10}.

La vapeur de soufre attaque même le diamant vers 1000^0C, en formant CS_2.

Le soufre réagit aussi sur de divers composés tels que l'eau, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide iodhydrique, l'hydroxyde de sodium, l'ammoniac suivant les réactions :

$$3S + 2H_2O \xrightarrow{200^0 C} 2H_2S + SO_2$$

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

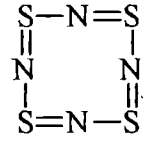
$$3S + 4HNO_3 = 3SO_2 + 4NO + 2H_2O$$

$$S + 2HI = H_2S + I_2$$

$$nS + 6NaOH = 2Na_2S_{(n-2)/2} + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

$$10S + 16NH_3 \text{ (liquide)} = S_4N_4 + 6(NH_4)_2S$$

La structure de S_4N_4 (tétranitrure de tétrasoufre) est cyclique :



Avec les oxydes et peroxydes métalliques, le soufre forme de divers produits:

$$3S + 2Na_2O = 2Na_2S + SO_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$4S + 4CaO = 3CaS + CaSO_4$

$S + 3BaO_2 = BaSO_4 + 2BaO$

Les autres oxydes des métaux lourds (Pb, Hg) réagissent d'une autre manière :

$7S + 6HgO = 5HgS + SO_2 + HgSO_4$

$4S + 4PbO = 3PbS + PbSO_4$

La réaction avec le méthane est importante pour obtenir le sulfure de carbone:

$$4S + CH_4 \xrightarrow{600^0C} CS_2 + 2H_2S$$

5.3.1. COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU SOUFRE

On connaît un sulfure d'hydrogène gazeux, H_2S et plusieurs polysulfures d'hydrogène, H_2S_n.

Sulfure d'hydrogène (Hydrogène sulfuré), H_2S

L'hydrogène sulfuré a été découvert par Rouelle en 1773 qui l'appela « air puant ». Scheele a déterminé sa composition et l'a nommé hydrogène sulfuré ou gaz sulfhydrique, et en solution, acide sulfhydrique.

On le trouve dans la nature dans certaines eaux minérales, dans les fumerolles volcaniques, dans le gaz naturel, dans les corps en putréfaction etc.

Méthodes de préparation

Si on fait passer de l'hydrogène sur le soufre fondu, dans un tube en porcelaine à 400^0C on obtient l'hydrogène sulfuré qui peut-être mis en évidence en l'envoyant dans une solution d'acétate de plomb.

La réaction devient rapide vers 500^0 C, mais elle est limitée par la dissociation :

$H_2 + S(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$ $\qquad \Delta H = -5$ Kcal/mol

La pierre ponce, le platine, la bauxite agissent comme catalyseurs.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut préparer l'hydrogène sulfuré plus facilement, par déplacement de ses sels par un acide fort. Certains sulfures (Sb_2S_3) se trouvent très purs dans la nature, mais on utilise plus souvent ceux de fer (notamment la pyrite, FeS_2). Celle-là est réduite au rouge par la limaille de fer, en obtenant FeS. En agissant après, sur une solution d'acide chlorhydrique, on obtient rapidement H_2S :

$FeS_2 + Fe = 2FeS$

$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$

Lorsqu'on désire obtenir le gaz pur, il est préférable de partir de Sb_2S_3 (stibnite naturelle) qui n'est attaquée qu'à chaud par l'acide chlorhydrique. D'autres sulfures (de Cr, Al) sont décomposés par l'eau froide, même en milieu neutre. Par exemple :

$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$

$Al_2S_3 + 6H_2O = 3H_2S + 2Al(OH)_3$

On peut obtenir l'hydrogène sulfuré aussi par les réactions suivantes:

$CH_4 + 4S \xrightarrow{800^0C} CS_2 + 2H_2S$

$2H_2O_2 + 2S + 4C = 4CO + 2H_2S$

$2PH_3 + 6S = 3H_2S + P_2S_3$

Propriétés physiques de l'hydrogène sulfuré

C'est un gaz incolore, toxique, à odeur désagréable. Il est plus lourd que l'air, assez soluble dans l'eau : un litre d'eau dissout 4,6 litres de gaz à 0^0C.

L'hydrogène sulfuré se liquéfie facilement (P.é. = -61^0C). On le solidifie par l'air liquide (P.f. = -85^0C). À l'état liquide l'hydrogène sulfuré est incolore et plus fluide que l'eau. Il possède la propriété de dissoudre l'iode, sans réagir sur lui. Ce comportement le différentie de sa solution aqueuse.

Propriétés chimiques de l'hydrogène sulfuré

Il faut faire une distinction entre les propriétés du gaz et celles de la solution aqueuse. Le gaz étant facilement dissociable, se comporte à chaud comme un mélange d'hydrogène et de soufre. Il réagit donc, comme réducteur.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Il brûle dans une atmosphère de fluor en formant de l'acide fluorhydrique et du tétrafluorure de soufre ou à l'air, en formant des mélanges détonants :

$H_2S + 2F_2 = 2HF + SF_4$

Avec les autres halogènes il y a les réactions suivantes :

$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$

$H_2S + 2Cl_2 = 2HCl + SCl_2$ (dans un excès de chlore)

Avec l'iode la réaction n'a pas lieu.

Il réduit l'oxygène en formant soit soufre, soit dioxyde de soufre :

$H_2S + 1/2O_2 = H_2O + S$ (dans une quantité insuffisante d'oxygène)

$H_2S + 3/2O_2 = H_2O + SO_2$ (en présence d'une étincelle)

Il est réducteur, aussi que sulfurant vis-à-vis des oxydes métalliques :

$Fe_2O_3 + 3H_2S = 2FeS + S + 3H_2O$

$Al_2O_3 + 3H_2S \rightleftharpoons Al_2S_3 + 3H_2O$

Avec les halogénures des non-métaux il se produit une thiohydrolyse:

$2PCl_3 + 3H_2S = P_2S_3 + 6HCl$

On a de même une réaction violente entre l'hydrogène sulfuré gazeux et l'acide nitrique fumant, le dioxyde de chlore ou le dioxyde de plomb :

$3H_2S + 2HNO_3 = 2NO + 3S + 4H_2O$

$3H_2S + 8HNO_3 = 8NO + 3H_2SO_4 + 4H_2O$

$5H_2S + 2ClO_2 = 2HCl + 5S + 4H_2O$

$H_2S + PbO_2 = PbO + S + H_2O$ (le briquet du chimiste)

En solution aqueuse, le sulfure d'hydrogène manifeste les mêmes propriétés réductrices qu'à l'état gazeux. La solution est oxydable lentement par l'air avec précipitation du soufre, beaucoup plus rapidement par les halogènes (l'iode réagit quantitativement), l'acide nitrique, l'acide nitreux, l'acide sulfurique, le permanganate, le dichromate etc.

$H_2S + X_2 = S + 2HX \quad (X_2 = Cl_2, Br_2, I_2)$

$2H_2S + HNO_2 = NH_2OH + 2S + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$3H_2S + HNO_2 = NH_3 + 3S + 2H_2O$ (en excès d'hydrogène sulfuré)

$H_2S + 3H_2SO_4 = 2SO_2 + 4H_2O$

$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

La solution d'hydrogène sulfuré se comporte comme un acide très faible (connu sous le nom d'acide sulfhydrique) dont la neutralisation a lieu en deux étapes, avec formation successive d'un sel acide et d'un autre, neutre :

$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$

$NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O$

En jouant le rôle d'un acide, la solution d'hydrogène sulfuré réagit avec certains métaux fortement électropositifs tels que les métaux alcalins, même à froid, en formant des sulfures :

$2Na + H_2S = Na_2S + H_2$

L'acide sulfhydrique transforme presque tous les sels métalliques, en sulfures:

$H_2S + 2CuCl = Cu_2S + 2HCl$

$H_2S + Pb(NO_3)_2 = PbS + 2HNO_3$

$H_2S + CdSO_4 = CdS + H_2SO_4$ etc

Les sulfures alcalins et ceux acides sont solubles dans l'eau. Les autres, sont insolubles ; c'est pourquoi l'hydrogène sulfuré a été utilisé longtemps comme réactif analytique de précipitation.

Comme la deuxième constante de dissociation de l'acide est négligeable, on peut considérer que les deux concentrations des ions obtenus sont égales : $[S^{2-}] = [HS^-]$.

Ainsi, une solution saturée d'acide sulfhydrique (0,1M) contient $[S^{2-}] \approx 10^{-15}$. On sait que la précipitation d'un sulfure se produit seulement lorsqu'on atteint son produit de solubilité.

Pour une solution d'un ion métallique ayant 0,1 ions-gramme/litre en milieu aqueux, précipitent seulement les sulfures avec $P_S < 10^{-16}$. Les sulfures ayant P_S très petit, précipitent en milieu chlorhydrique ou aqueux (Cu^+, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}), tandis que ceux avec P_S plus grand, précipitent en présence de sulfure d'ammonium ou d'acétate de sodium où la concentration en $[S^{2-}]$ augmente. C'est le cas

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

des sulfures de Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}. Ceux d'aluminium et de chrome, n'existent pas, à cause de leur hydrolyse dès la formation.

Sulfanes H_2S_n et sulfanes substitués

Les composés de formule H_2S_n (où n peut atteindre 30) sont préparés par plusieurs méthodes. En voilà quelques-unes :

-par action d'un acide sur les polysulfures alcalins :

$$Na_2S_4 + 2HCl = H_2S_4 + 2NaCl$$

-par réduction cathodique d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre :

$$nSO_2 + (4n + 2)H^+ + (4n + 2)e \rightleftharpoons H_2S_n + 2nH_2O$$

-par réaction d'un sulfane H_2S_n sur un chlorure de soufre:

$$2H_2S_n + S_xCl_2 \rightleftharpoons H_2S_{2n+x} + 2HCl$$

Les spectres Raman ont montré que ces composés ont le même spectre de vibration que les alcanes. Chaque soufre de chaîne a deux voisins à courte distance, les angles SSS sont peu supérieurs à 90^0. Par analogie avec les alcanes, on leur a donné le nom de **sulfanes.**

Les premiers termes sont gazeux, les suivants sont liquides, puis solides. Ils sont séparés par distillation fractionnée.

Les propriétés physiques telles que le volume moléculaire, réfraction moléculaire sont additives : chaque atome de soufre de chaîne est caractérisé par une certaine valeur différente de celle du soufre terminal. La stabilité de ces composés diminue quand le nombre d'atomes de soufre croît.

Au point de vue chimique, ils sont des diacides faibles et présentent des propriétés réductrices ainsi que l'hydrogène sulfuré.

Sulfanes substitués

Les atomes d'hydrogène terminaux des sulfanes, peuvent être remplacés par des éléments ou des groupements en donnant **des sulfanes substitués :**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-des sulfanes alcalins du type $M^{I}HS_n$ et $M^{I}_2S_n$ où M = Na, K, Rb, Cs, NH_4 ; n = 1-6.

Ces composés se préparent par l'action du soufre sur un sulfure alcalin.

-Ils présentent les mêmes chaînes covalentes que les sulfanes simples.

-Leurs propriétés physiques sont additives.

-Ils sont fortement hydrolysés en solution et réagissent avec des acides pour donner des sulfanes ou du soufre et de l'hydrogène sulfuré.

-des sulfanes halogénés du type X_2S_n. Ils proviennent par substitution de l'hydrogène des sulfanes, par un halogène.

-alkyl- et aryl-sulfanes du type R_2S_n et Ar_2S_n (n étant, en général petit).

-sulfanes sulfonés. On peut remplacer un ou deux atomes d'hydrogène de H_2S_n par un groupement $-SO_3H$ en obtenant des sulfanes monosulfonés du type H-S... S-SO_3H ou des sulfanes disulfonés du type HO_3S-S... S-SO_3H.

Ces sulfanes disulfonés sont des acides thioniques qui se comportent comme des acides forts.

5.3.2. SULFURES

Les sulfures sont des composés formés par le soufre avec des métaux ou des semi- métaux. Ils peuvent être classer-en :

-sulfures binaires ou simples

-sulfures mixtes

-polysulfures

Les sulfures binaires contiennent à côté du soufre un seul autre élément ayant la formule générale E_xS_y. Par exemple : Cu_2S, CuS, HgS, FeS, ZnS, etc.

Les sulfures mixtes de formule générale $E_xE'_yS_z$ contiennent deux éléments différents combinés au soufre. Par exemple : $CuFeS_2$, $CuAlS_2$ où les ions métalliques sont sous forme d'unités cationiques et d'autres tels que K_3MS_4, Tl_3MS_4 (M = V, Nb,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ta) où le soufre est contenu sous forme d'unités anioniques de forme MS_4^{3-}. Ces sulfures sont connus sous le nom de thiosels (sulfures complexes).

Dans les polysulfures, le soufre garde sa forme caténaire existante dans le soufre élémentaire et se trouve comme S_x^{2-}. On connaît des polysulfures pour les métaux alcalins, alcalino-terreux et pour certains métaux de type *p* or *d*.

Pour beaucoup d'éléments les sulfures sont la seule forme sous laquelle ils se trouvent dans la nature ce qui signifie qu'ils sont les combinaisons les plus stables pour ces éléments.

Pour mieux comprendre la chimie des sulfures il faut d'abord faire quelques considérations sur le soufre élémentaire :

- sa configuration électronique $[Ne]3s^23p^4$ lui permet de former l'octet par acquisition de deux électrons, en formant S^{2-}, par mise en commun de deux électrons en formant « –S– « , dicovalent, ou simultanément mise en commun d'un électron et acquisition d'un autre, en formant HS^- or $–S^-$;

-comme les rayons atomique et ionique du soufre sont supérieurs à ceux de l'oxygène, sa polarisabilité est plus grande. C'est pour cette raison que la liaison dans les sulfures présente un caractère plus covalent que dans des oxydes.

-après la réalisation de l'octet, bien que lui reste des doublets électroniques disponibles, à cause de la présence des orbitales *d* libres, le soufre peut agir comme accepteur d'électrons contrairement à l'oxygène qui est seulement donneur d'électrons.

-dans les sulfures, les éléments ne manifestent pas leurs états supérieurs d'oxydation ; il y a donc OsO_4, RuO_4 mais seulement OsS_2, RuS_2.

-dans les sulfures, plus que dans les oxydes, peuvent apparaître des propriétés métalliques, surtout dans ceux naturels ou ceux obtenus par des méthodes thermiques.

Toutes ces propriétés peuvent être associées avec la faible électronégativité du soufre qui dans l'interaction avec les métaux produit une diminution de la charge du cation. Ainsi, les répulsions électrostatiques entre les cations sont plus petites et ils peuvent interagir en formant des liaisons M-M.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Méthodes générales de préparation

Les sulfures peuvent être préparés d'après la nature du milieu de réaction par deux voies :

- par voie sèche ;

-en solution.

Par voie sèche, on obtient d'habitude les sulfures instables en présence de l'eau.

-réaction directe entre les éléments

Le sodium et le potassium réagissent de manière explosive avec la vapeur de soufre, en vide, le mercure, à la température ambiante, le magnésium et l'aluminium réagissent aux températures élevées, etc.

-par réduction des sulfates

Cette méthode est utilisée pour obtenir les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux . Le réducteur utilisé est en général le carbone.

$Na_2SO_4 + 2C \xrightarrow{800^0 C} Na_2S + 2CO_2$

Pour obtenir, par exemple Cs_2S on utilise comme réducteur un mélange d'hydrogène et d'azote.

En solution, on obtient les sulfures des métaux lourds, insolubles dans l'eau. L'agent de précipitation est l'hydrogène sulfuré, sulfure d'ammonium ou d'autres composés qui puissent générer de l'hydrogène sulfuré.

Il y a des sulfures qui sont précipités en milieu acide (Cu, Ag, Au, Hg, Bi etc), ou d'autres qui précipitent en milieu basique (Fe, Co, Ni, Mn etc).

$2CuCl + H_2S = Cu_2S + 2HCl$

$NiCl_2 + (NH_4)_2S = NiS + 2NH_4Cl$

Les sulfures des métaux aux états supérieurs d'oxydation sont obtenus par décomposition des thiosels ou par la réaction des oxydes avec l'hydrogène sulfuré:

$WS_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow WS_3 + H_2S$

$Re_2O_7 + 7H_2S \rightarrow Re_2S_7 + 7H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Caractérisation structurale des sulfures binaires

Les sulfures présentent une très grande variété de formes structurales et de phases non-stœchiométriques.

Le critère d'après lequel on classe les sulfures est la nature de la liaison chimique élément-soufre.

On peut les classer-en :

-sulfures ioniques ;

-sulfures covalents ;

-sulfures en couches.

Les seuls sulfures qu'on puisse dire avec une certaine certitude que sont ioniques sont ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux (dont les ions positifs n'ont que de charges faibles), aussi que certains de métaux de transition dans leurs états inférieurs d'oxydation. Le tableau 18 contient les principales structures adoptées par les sulfures métalliques.

Tableau 18. Structures cristallines de quelques sulfures binaires

Type de structure	Coordination	Structure	Exemples
Tridimensionnelles	4 :8	Anti-fluorine	Li_2S, Na_2S, K_2S
	6 :6	Chlorure de sodium	MgS, CaS, MnS, PbS, EuS, PuS
	6 :6	Arséniure de nickel	FeS, VS
	6 :6	Pyrite	FeS_2, OsS_2
	4 :4	Blende	BeS, ZnS, CdS, HgS
En couches	6 :3	Iodure de cadmium	TiS_2, ZrS_2, SnS_2
	6 :3	Sulfure de molybdène	MoS_2
En chaînes			Sb_2S_3, SiS_2
Moléculaires			H_2S, CS_2, N_4S_4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On voit que les structures des sulfures ioniques sont d'ordinaire analogues aux structures classiques du type chlorure de sodium ou anti-fluorine, tandis que celles de métaux de transition sont plus variées.

Pour le reste des sulfures des métaux de type *s-p* et aussi pour ceux des métaux de transition il y a une contribution simultanée de ces deux types de liaisons. Dans plusieurs sulfures, notamment pour ceux des métaux de transition, on rencontre aussi une contribution de la liaison métallique.

Les sulfures cristallisent de préférence dans des réseaux non-symétriques ayant des nombres de coordination plus petits par rapport à ceux des oxydes.

En voilà quelques types structuraux :

Sulfures du type M_2S

Ces sulfures présentent une structure ionique du type anti-fluorine avec le nombre de coordination 4:8. Dans cette classe il y a les sulfures des métaux alcalins, ceux de cuivre (I), d'argent, d'or (I) et du thallium (I). Dans ce réseau, S^{2-} adopte un arrangement cubique à faces centrées où les cations occupent les sites tétraédriques. Tandis que dans les sulfures alcalins la coordination du cation est tétraèdre régulier, dans le Cu_2S les cations sont un peu déplacés du centre vers un des sommets ou d'une arrête du tétraèdre, de telle sorte que la coordination devienne plane-triangulaire ou même digonale.

Tl_2S a une structure feuilletée du type anti-iodure de cadmium.

Structure du type MS

Dans cette classe se trouvent tous les sulfures des métaux *s, p, d* et *f*. On rencontre les types suivants: NaCl, ZnS-blende ou würtzite, NiS (Tableau 19).

On voit que les sulfures des métaux alcalino-terreux (sauf Be), du plomb, d'europium cristallisent dans la structure type NaCl où les ions M^{2+} et S^{2-} ont le nombre de coordination 6 :6.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau 19. Types structuraux pour les sulfures MS

Nature du réseau	Système cristallin	Type structural	Nombre de coordination	Exemples
Ionique	Cubique	NaCl	6 :6	MgS, CaS, SrS, BaS
Covalent ou partiellement covalent	Cubique	NaCl	6 :6	PbS, α-MnS, EuS
	Cubique	Blende	4 :4	BeS, ZnS, CdS, HgS
	Orthorhombique	NaCl distorsioné	6 :6	GeS, SnS
	Tétragonale	Coupérite	4 :4	PtS, PdS
	Hexagonal	Würtzite	4 :4	ZnS, CdS, HgS
	Hexagonal	Arséniure de nickel	6 :6	NiS, TiS, VS, FeS,CoS

Bien que PbS ait une structure ionique, certaines propriétés telles que : la couleur noire, les propriétés semi-conductrices, l'éclat métallique, la faible solubilité illustrent l'existence de plusieurs types de liaisons superposés: ionique, covalente et même métallique.

Intéressant est le réseau du HgS, la forme noire, obtenue par précipitation en solution, qui adopte une structure type blende. À 386^0C il passe dans la forme rouge (cinabre) qui se trouve aussi dans la nature. La transformation étant exothermique cela signifie que la forme rouge est plus stable. Le cinabre présente une structure hexagonale qui contient des chaînes hélicoïdes de forme -Hg-S-Hg-S-. Les distances Hg-S en chaînes sont 0,236 nm et entre chaînes 0,31 nm. Hg^{2+} est entouré presque linéairement et les ions S^{2-} forment des tétraèdres distorsionés.

La structure type NiAs qui n'est pas du tout connue pour les halogénures ou oxydes est caractéristique pour beaucoup de sulfures des métaux de transition : NiS, VS, NbS etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut le considérer comme un réseau hexagonal compact où chaque anion se trouve à une distance égale vis-à-vis de six cations métalliques qui sont situés aux sommets d'un prisme trigonale régulier. Les atomes métalliques sont entourés par six anions situés aux sommets d'un octaèdre déformé ayant à une distance un peu plus longue encore deux atomes métalliques, de telle manière que le nombre de coordination puisse être considéré huit. Tous les sulfures de cette classe présentent des propriétés métalliques.

Sulfures de type M_2S_3

Les sulfures stables de cette classe sont Ir_2S_3 et Rh_2S_3. Ils cristallisent dans le réseau type blende ou wűrtzite avec des lacunes cationiques entre les sites octaédriques et tétraédriques ordonnés ou non. Les octaèdres MS_6 forment des paires aux faces communes où les ions métalliques sont déplacés du centre de l'octaèdre les uns vers les autres, en favorisant la formation des liaisons M-M.

Sulfures de type MS_2

Ces sulfures ont des structures en couches ou tridimensionnelles du type FeS_2 (Tableau 20). L'apparition de ces structures est expliquée par le caractère intermédiaire entre la liaison ionique et covalente.

Tableau 20. Types structuraux pour les sulfures MS_2

Type structural	Système cristallin	Nombre de coordination	Exemples
Chlorure de cadmium	Rhomboédrique en couches	6 :3	NbS_2, α-TaS_2
Iodure de cadmium	Hexagonal en couches	6 :3	TiS_2, ZrS_2, SnS_2, PtS_2
Molibdénite	Hexagonal en couches	6 :3	MoS_2, WS_2, TcS_2
Pyrite (FeS_2)	Cubique	6:6	MnS_2, FeS_2, CoS_2, NiS_2, PdS_2, CdS_2
Marcassite (FeS_2)	Rhombique	6 :6	FeS_2, β-CuS_2

L'état supérieur d'oxydation des cations métalliques combiné avec le grand volume et l'affinité diminuée du soufre détermine une forte polarisation des anions ce

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

qui favorise ce type structural. Les caractéristiques importantes de ces structures sont l'arrangement asymétrique des ions S^{2-} et l'existence des forces Van der Waals entre les couches, qui détermine le clivage.

La pyrite cristallise dans le type NaCl où les ions S_2^{2-} occupent les places du Cl^-, mais le grand volume des anions détermine une certaine déformation du réseau.

Sulfures du type M_2S_7 (M = Tc, Re)

Ces sulfures sont obtenus par précipitation avec l'hydrogène sulfuré des composés du technétium(VII) et rhénium(VII), en solutions acides. Ils se présentent sous forme de poudres amorphes, noires, instables. Par chauffage en vide donnent MS_2 et S.

Sulfures du type MS_4 (M= V, Os)

Les sulfures de ce type sont en fait des polysulfures qu'on peut les écrire comme : $M^{4+}(S_2)_2^{2-}$. VS_4 présente une structure fibreuse où les ions V^{4+}, enchaînés, sont entourés de quatre ions S_2^{2-}. Les liaisons V-V impriment le diamagnétisme du composé.

Propriétés physiques des sulfures

La couleur. Les sulfures présentent une très grande variété de couleurs : du blanc au noir, due à la nature du cation, d'une part et d'autre part, due à la méthode de préparation.

Par exemple, les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux, ZnS, GeS_2 sont blancs ; ceux des métaux de transition sont fortement colorés, brun-noirs. La couleur s'intensifie pour les sulfures de tous les éléments avec le nombre d'électrons *d*. Les sulfures de semi-métaux (Sn, Sb, As) eux aussi sont colorés très vivement (brun, jaune, orange).

Thermochromisme. C'est la propriété d'un composé de changer la couleur irréversiblement, avec la température. Par exemple :

$$HgS\ (noir) \xrightarrow{t^{\circ}C} HgS\ (rouge)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$MnS\ (rose) \xrightarrow{t^{\circ}C} MnS\ (vert)$

On peut avancer plusieurs explications : soit la possibilité d'une transition électronique *d-d* (pour le Mn, par exemple), soit un transfert de charge (pour Hf et Cd), soit la présence d'impuretés ou même la déviation de la symétrie régulière stœchiométrique.

Solubilité. Les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau avec décomposition. Les autres sulfures sont insolubles.

Pour expliquer ce comportement il faut prendre en discussion les facteurs qui influencent l'énergie de réseau de ces composés, tels que : la nature d'interaction entre le métal et le soufre et les valeurs des distances interatomiques. Cela signifie que les sulfures alcalins sont des composés ioniques qui se dissolvent dans des solvants polaires, tandis que ceux des métaux lourds sont partiellement covalents, donc insolubles.

Points de fusion. Il y a quelques sulfures volatils aux températures modérées. Par exemple, HgS à 446^0C, CdS à 980^0C.

Les sulfures alcalins bien qu'ils soient instables en présence de l'eau, sont assez stables thermiquement. Ceux de métaux alcalino-terreux et ceux de métaux de transition ont des points de fusion plus élevés à cause des forces de cohésion plus fortes. Les sulfures des métaux nobles se décomposent avant leur fusion soit en sulfures inférieurs, soit en libérant le métal.

Propriétés électriques. Les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont des isolateurs. Ceux non-stœchiométriques (Ga_2S_3, TiS_3, TiS_2, FeS_2, NiS_2) ou ceux où le métal est dans des états d'oxydation différents sont des semi-conducteurs ou même des conducteurs (CoS_2, RuS_2, OsS_2) etc.

Propriétés chimiques

Comme l'ion S^{2-} présente des propriétés réductrices est normal que les sulfures participent à une série de processus redox. Provenant d'un acide faible, H_2S, ils peuvent être hydrolysés ou décomposés en présence de l'eau ou des acides forts.

$Na_2S + 2H_2O = 2NaOH + H_2S$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ceux insolubles dans l'eau sont décomposés par des acides:

$MS + 2HCl = MCl_2 + H_2S$

-oxydation par l'oxygène (grillage des sulfures)

$MS + 3/2O_2 \xrightarrow{t^0c} MO + SO_2 + Q$

$MS + 1/2O_2 \xrightarrow{t^0C} MO + S + Q$

-oxydation en solution par H_2SO_4, HNO_3, l'eau royale, oxydes métalliques etc :

$3HgS + 2HNO_3 + 6HCl \xrightarrow{t^0C} 3HgCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$

Cette réaction est importante pour dissoudre les sulfures insolubles.

$2Cu_2O + Cu_2S \xrightarrow{t^0C} 6Cu + SO_2$

Réaction utilisée pour obtenir le cuivre métallique.

-les sulfures des métaux qui forment des oxydes basiques se comportent comme des sulfures basiques et ceux qui donnent des oxydes acides sont acides:

$SnS_2 + Na_2S \rightarrow Na_2SnS_3$

$Au_2S_3 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3AuS_3$ (instable)

-réaction avec le soufre :

$Na_2S + 3S \xrightarrow{500^0C\,(vide)} Na_2S_5$

En conclusion, les sulfures vis-à-vis des oxydes sont plus covalents et plus colorés, leurs structures étant plus compliquées.

5.3.3. COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

Le soufre possède un grand nombre de dérivés oxygénés (oxydes et acides). Ce nombre est accru par la possibilité qu'a un atome de soufre de remplacer dans une molécule un atome d'oxygène, conduisant ainsi à un thiocomposé. En outre, la tendance des atomes de soufre à se lier entre eux conduit à de nouveaux dérivés.

Il convient donc, pour les étudier systématiquement, de les séparer-en:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-**composés fondamentaux** qui contiennent au plus deux atomes de soufre qui jouent le même rôle et donc ont le même degré d'oxydation ;

-**thiocomposés et composés polysulfurés** où les atomes de soufre jouent des rôles différents, de sorte que le degré d'oxydation global soit souvent un nombre fractionnaire. Dans le tableau 21 sont présentés les composés oxygénés fondamentaux du soufre.

Tableau 21. Composés oxygénés fondamentaux du soufre

Degré d'oxydation du soufre	Oxydes	Acides	Sels
+I	S_2O Oxyde de disoufre	-	-
+II	SO Monoxyde de soufre	H_2SO_2 Acide sulfoxylique	M^IHSO_2, $M^I_2SO_2$ Sulfoxylates
+III	S_2O_3 Trioxyde de disoufre	$H_2S_2O_4$ Acide dithioneux	$M^I_2S_2O_4$ Dithionites
+IV	SO_2 Dioxyde de soufre	H_2SO_3 Acide sulfureux	M^IHSO_3, $M^I_2SO_3$ Sulfites
+V	-	$H_2S_2O_6$ Acide dithionique	$M^I_2S_2O_6$ Dithionates
+VI	SO_3 Trioxyde de soufre	H_2SO_4 Acide sulfurique $H_2S_2O_7$ Acide pyrosulfurique	M^IHSO_4, $M^I_2SO_4$ Sulfates $M^I_2S_2O_7$ Pyrosulfates

Outre les noms donnés aux composés dans le tableau il y en a d'autres qu'on les utilisera sur la place.

Oxyde de disoufre, S_2O

On l'obtient sous forme d'un solide jaune-orange, en refroidissant les produits de la combustion du soufre et de l'oxygène à -70^0C, puis en évaporant à -30^0C dans un courant d'hydrogène sec ; à côté du S_2O il se forme aussi du dioxyde de soufre :

$$3S_2O_2 \rightarrow 2S_2O + 2SO_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'oxyde est instable ; il se décompose à partir de 25^0 C en formant du soufre et du dioxyde de soufre :

$2S_2O \rightarrow 3S + SO_2$

En présence de l'eau il dismute:

$S_2O + 2H_2O = H_2S + H_2SO_3$

La solution de S_2O dans CCl_4 réagit avec NaOH (2N):

$S_2O + 4NaOH = Na_2S + Na_2SO_3 + 2H_2O$

L'oxyde de disoufre présente **des propriétés oxydantes** vis-à-vis de certains réducteurs, tels que l'acide iodhydrique, l'eau oxygénée etc.

$S_2O + 6HI = 2H_2S + 3I_2 + H_2O$

$S_2O + H_2O_2 = 2S + O_2 + H_2O$

Monoxyde de soufre, SO

Cet oxyde peut-être obtenu d'une manière générale par la réaction du chlorure de thionyle sur les métaux dont les chlorures sont plus stables que les oxydes :

$nSOCl_2 + 2M = 2MCl_n + nSO$ (M = Na, Ag, Sb, Sn)

En oxydant aussi l'hydrogène sulfuré avec l'oxygène, à faible pression (100 mm Hg) et à 270^0C, on obtient SO :

$H_2S + O_2 = SO + H_2O$

SO est un gaz stable au-dessous de 230^0C et commence à se décomposer à partir de 700^0 C lorsqu'il est en équilibre avec ses produits de décomposition :

$2SO \rightleftharpoons S + SO_2$ $2SO \rightleftharpoons 2S + O_2$

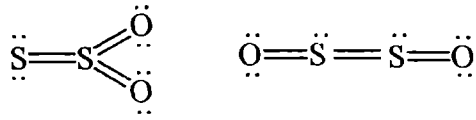
Il donne avec l'eau, l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique:

$3SO + 3H_2O = 2H_2SO_3 + H_2S$

On peut le conserver plusieurs jours dans des récipients secs, en quartz, sous pression réduite ou dans un gaz inactif.

On suppose qu'il est un dimère $(SO)_2$ ayant les structures suivantes :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



I II

Mais, comme le moment dipolaire de la molécule est 1,55 D, on peut admettre la structure I.

Le monoxyde de soufre a **une action oxydante énergique** sur les métaux (Fe, Cu, Hg) en formant des sulfures, sur l'hydrogène sulfuré en l'oxydant au soufre :

$SO + Fe = FeS + 1/2O_2$

$SO + H_2S = 2S + H_2O$ (en présence de Ag_2S)

Sur les halogènes ou sur le trioxyde de diazote (N_2O_3), par exemple, il agit comme **réducteur :**

$SO + Cl_2 = SOCl_2$

$3SO + N_2O_3 = 3SO_2 + N_2$

Avec les hydroxydes alcalins, SO forme un mélange de sulfure, sulfite et dithionite :

$4SO + 6KOH = K_2S + K_2SO_3 + K_2S_2O_4 + 3H_2O$

Acide dioxosulfurique ou sulfoxylique, H_2SO_2

L'acide n'est connu qu'en solution aqueuse. Les sels de cet acide peuvent être obtenus par dismutation des dithionites, suivant la réaction :

$Co(CH_3COO)_2 + Na_2S_2O_4 = CoS_2O_4 + 2CH_3COONa$

Si on fait barboter dans la solution ammoniacale obtenue du dioxyde de carbone, on précipite le sulfoxylate correspondant :

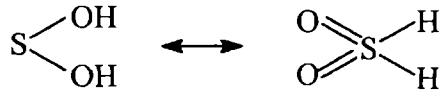
$CoS_2O_4 + 2NH_4OH = CoSO_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O$

Le sulfoxylate de zinc peut-être obtenu par l'action du zinc sur une solution éthérée du chlorure de sulfuryle :

$SO_2Cl_2 + 2Zn = ZnSO_2 + ZnCl_2$

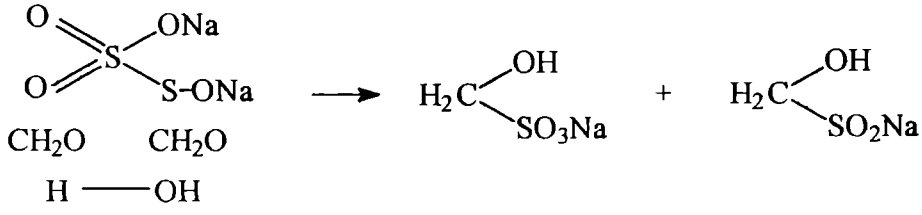
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On propose pour l'acide deux structures en résonance :



La première formule explique l'action réductrice des sulfoxylates et la deuxième a, à la base, la formation des sulfoxylates organiques et des sulfones.

La dismutation de l'acide dithioneux en acide sulfoxylique et sulfureux peut-être mise en évidence quand on stabilise ces deux acides en les engageant en milieu aqueux dans un produit de condensation aldéhydique qui fournit un mélange de deux sels, connu sous le nom de **rongalite**, utilisé industriellement pour obtenir une teinture de léucodérivés :



L'acide sulfoxylique présente des **propriétés réductrices** en s'oxydant à l'acide sulfurique :

$H_2SO_2 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HI$

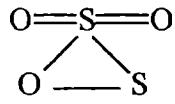
$H_2SO_2 + 2H_2O_2 = H_2SO_4 + 2H_2O$

Trioxyde de disoufre, S_2O_3

Si on mélange du soufre bien purifié réduit en poudre fine à de l'anhydride sulfureux liquide, on observe, peu après, une vive réaction avec émission de fumée blanche. Un liquide bleu surnage, que l'on décante ; le résidu solide est pulvérisé dans le gaz carbonique sec et on le chauffe sous vide à 30-40^{0}C. Le corps obtenu se présente sous forme d'une masse cristalline bleu-verte hygroscopique formée par $(S_2O_3)_n$.

Sa structure probable est la suivante :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Il se décompose à une température pas si élevée :

$S_2O_3 \rightarrow S + SO_3$

$S_2O_3 \rightarrow SO_2 + SO$

Son existence est controversée ; on a émis l'hypothèse qu'en fait, s'est une dispersion du soufre dans le dioxyde de soufre, la couleur dépendant du degré de dispersion.

S_2O_3 réagit avec les molécules donneures d'électrons, comme la pyridine, en formant $C_6H_5N{:}SO_3$ et du soufre.

Dissous dans l'acide sulfurique il reçoit la coloration bleu-ultramarine qui tend vers brune lorsque la proportion du soufre augmente. Cette propriété fait qu'on l'utilise dans l'industrie des colorants.

Acide hydrosulfureux ou dithioneux, $H_2S_2O_4$

L'acide libre n'est pas connu. Les sels de cet acide peuvent être obtenus par plusieurs méthodes :

-réduction du dioxyde de soufre par hydrure de sodium en présence de traces d'eau :

$2NaH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2$

-réduction d'un mélange de sulfite et dioxyde de soufre par le zinc :

$2NaHSO_3 + SO_2 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O$

-réduction d'un sulfite par l'amalgame de sodium :

$2Na(amalgamé) + 2NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + 2NaOH$

-réaction du zinc avec le dioxyde de soufre, en alcool absolu :

$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$

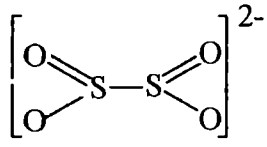
-une méthode très utilisée est la réduction électrolytique des sulfites dans certaines conditions:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2SO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow S_2O_4^{2-} + 2H_2O$

L'hydrosulfite de sodium est un produit industriel en raison de son pouvoir réducteur.

On a proposé pour l'anion dithionite une structure symétrique où les distances S = O sont égales à 1,49 Å et S-O, 1,51 Å :



Les dithionites se décomposent de plusieurs manières suivant les conditions :

$2Na_2S_2O_4 \xrightarrow{109^0C} Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + SO_2$ (en présence de l'air)

$Na_2S_2O_4 + H_2O + O_2 \rightarrow NaHSO_3 + NaHSO_4$

$2Na_2S_2O_4 \rightarrow Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$ (en absence de l'oxygène)

$2Na_2S_2O_4 + O_2 \rightarrow 2Na_2S_2O_5$

Les solutions de dithionites présentent **des propriétés réductrices** vis-à-vis des oxydants comme : $KMnO_4$, MnO_2, halogènes, les sels d'argent, de cuivre etc :

$5Na_2S_2O_4 + 4KMnO_4 + 12HCl = 5Na_2S_2O_6 + 4KCl + 4MnCl_2 + 6H_2O$

$Na_2S_2O_4 + 2Cl_2 + 4NaOH = 4NaCl + Na_2S_2O_6 + 2H_2O$

$Na_2S_2O_4 + 4AgNO_3 + 4NaOH = Na_2S_2O_6 + 4Ag + 4NaNO_3 + 2H_2O$

On peut les reconnaître par la réaction de réduction de l'anion $[Fe(CN)_6]^{3-}$:

$S_2O_4^{2-} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2H_2O = 2SO_3^{2-} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 4H^+$

Le dithionite de sodium est utilisé comme blanchissant sous le nom de **blankit et burmol.**

Dioxyde de soufre (Anhydride sulfureux), SO_2

Étant un produit industriel, le dioxyde de soufre peut être préparé par plusieurs méthodes. On peut l'obtenir par réduction à chaud de l'acide sulfurique concentré par de divers réducteurs tels que : mercure, cuivre, soufre, carbone, hydrogène sulfuré etc ou par la décomposition des sulfites par l'acide sulfurique :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$

$3H_2SO_4 + H_2S = 4SO_2 + 4H_2O$

$NaHSO_3 + H_2SO_4 = SO_2 + H_2O + Na_2SO_4$

Une source importante pour le dioxyde de soufre sont les sulfures : FeS_2, FeS, ZnS. Par leur grillage, on obtient l'anhydride sulfureux utilisé après, dans l'industrie de l'acide sulfurique :

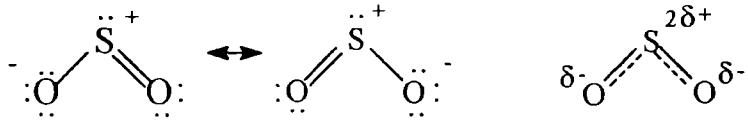
$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$

On utilise aussi, un peu partout, la combustion du soufre dans des fours fixes ou rotatoires.

La combustion de l'hydrogène sulfuré constitue une autre méthode d'obtention du dioxyde de soufre.

Propriétés physiques

Le dioxyde de soufre est un gaz, incolore, à odeur suffocante, très soluble dans l'eau. La molécule est diamagnétique. Sa géométrie est angulaire, le soufre étant hybridé sp^2. Les liaisons S-O sont égales (1,43 Å) et plus courtes que'une double liaison normale p_π- p_π ce qui indique une résonance entre deux structures limites :



et aussi une contribution p_π- d_π à la liaison.

Il peut-être liquéfié par compression à 4-6 atm. La constante diélectrique du SO_2 liquide à 32^0C est 13,3. Cela signifie que les électrolytes (chlorures, iodures) en solutions de dioxyde de soufre liquide sont moins ionisés que dans l'eau et donc, sont moins conducteurs. Étant fortement polaire, ayant de faibles propriétés acide-base et un point d'ébullition élevé, le dioxyde de soufre est un bon solvant non-aqueux seul ou combiné avec SF_6 ou HF. Dans le SO_2 liquide on peut exécuter une série de réactions qui ne puissent être effectuées dans l'eau. Le mécanisme de ces réactions ressemble

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

bien à celui d'un équilibre acide-base effectué dans l'eau. L'équilibre qui y se produit explique aussi sa conductibilité électrique :

$2SO_2 \rightleftharpoons SO_3^{2-} + SO^{2+}$

$2SO_2 + 2KBr \rightleftharpoons K_2SO_3 + SOBr_2$ (réaction de solvolyse)

Les hydrocarbures cycliques et non-saturés sont solubles dans le SO_2 liquide, tandis que ceux aromatiques sont insolubles. Sur cette propriété est basée la méthode d'Edeleanu pour le raffinage du pétrole.

Propriétés chimiques

De point de vue chimique, le dioxyde de soufre joue le rôle **de réducteur, d'oxydant, d'anhydride acide et de ligand.**

Comme **réducteur** il est transformé soit en trioxyde de soufre, soit en acide sulfurique, suivant les conditions de réaction (état gazeux ou en solution).

Ainsi, SO_2 est oxydé réversiblement par l'oxygène à SO_3, réaction réalisée en présence d'un catalyseur et à la température élevée (voir H_2SO_4) :

$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$

Les halogènes oxydent le dioxyde de soufre :

$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ (en présence du camphre)

$SO_2 + I_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI$

Les oxydes supérieurs et les peroxydes sont transformés en sulfates :

$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$

$BaO_2 + SO_2 = BaSO_4$

L'acide nitrique est réduit soit à NO si on utilise une solution de SO_2, soit à NO_2, avec SO_2 gazeux :

$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$

$SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$

Les iodates trouvés dans le salpêtre de Chili sont réduits jusqu'à l'iode:

$5SO_2 + 2NaIO_3 + 8NaOH = I_2 + 5Na_2SO_4 + 4H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En présence de certains réducteurs plus forts que lui, SO_2 joue **le rôle d'oxydant :**

$SO_2 + 2H_2 = S + 2H_2O$

$5SO_2 + P_4 = 2P_2O_5 + 5S$

$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$

$SO_2 + 2CO = S + 2CO_2$

$SO_2 + Zn = ZnSO_2$ (en éther)

$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$ (en alcool absolu)

Les sulfures sont oxydés à l'état de sulfates :

$CaS + 2SO_2 = CaSO_4 + 2S$

Si la température s'élève, les produits sont:

$2CaS + SO_2 = 2CaO + 3S$

SO_2 réagit avec PCl_5 en formant $POCl_3$:

$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$

Le dioxyde de soufre se dissout dans l'eau en formant une solution acide, où on suppose qu'il y a H_2SO_3 ; c'est donc **anhydride acide :**

$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$

Le dioxyde de soufre (base Lewis) peut jouer **le rôle de ligand**, en se liant soit par une liaison simple, soit par une double, d'un atome métallique dans des combinaisons complexes. Exemples : $[IrCl(CO)(PPh_3)_2(SO_2)]$, $[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]$ etc.

Il peut former des composés d'addition tels que : $SO_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot SO_2$, $2AlCl_3 \cdot SO_2$, $SO_2 \cdot CH_3OH$, $SO_2 \cdot (CH_3)_2O$ etc.

Avec les composés organiques non-saturés il donne des résines poly-sulfoniques utilisées comme matière première pour les résines thermoplastiques.

La plus grande partie du SO_2 obtenu industriellement est utilisé pour préparer l'acide sulfurique. Il est un bon blanchisseur pour le papier, la cellulose, le sucre, un bon conservant pour des céréales, de divers aliments, du vin etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En laboratoire il est utilisé comme réducteur et celui liquéfié, comme solvant non-aqueux.

Acide sulfureux, H_2SO_3

L'acide n'existe pas à l'état libre. On admet qu'il se forme par dissolution du SO_2 dans l'eau. Un volume d'eau dissout 68,6 volumes de SO_2 à 0^0C. Dans ces conditions on peut préparer par cristallisation un hydrate $SO_2 \cdot 7H_2O$, soit $H_2SO_3 \cdot 6H_2O$.

Dans l'équilibre : $SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$, la proportion de molécules d'acide est très faible et il n'est pas possible de concentrer la solution sans décomposition.

H_2SO_3 est un acide dibasique, en formant les ions HSO_3^- est SO_3^{2-}:

$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+ \quad pK_1 = 1,8$$

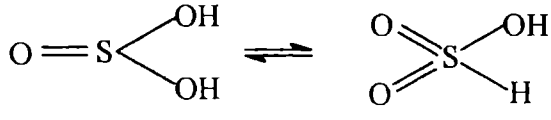
$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+ \quad pK_2 = 5,3$$

La première acidité est donc assez forte.

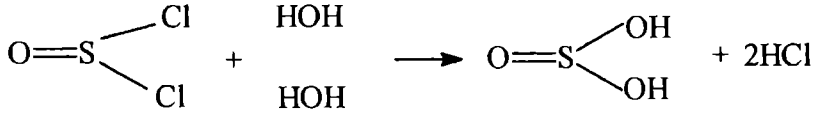
L'acide en solution est instable et peut dismuter:

$$4H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2S + 3H_2SO_4$$

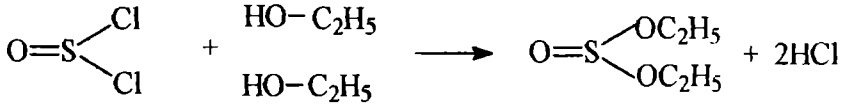
Les structures qu'on a proposées pour H_2SO_3 sont : une, symétrique et une autre non-symétrique :



La première structure est soutenue par les réactions entre $SOCl_2$ et H_2O ou alcool :



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



La deuxième structure est appuyée sur la réaction des halogénures organiques avec le sulfite d'argent lorsqu'on résulte des sulfonates or le sulfite d'éthyle par la réaction entre le sulfite de sodium et l'iodure d'éthyle :

$Ag_2SO_3 + 2RCl = 2AgCl + RSO_2OR$

$Na_2SO_3 + 2C_2H_5I = 2NaI + (C_2H_5)_2SO_3$

Dans le sulfite obtenu seul un groupe C_2H_5 est hydrolysé, ce qui signifie qu'un seul radical est lié à l'atome central par l'intermède de l'oxygène.

L'acide sulfureux présente les mêmes **propriétés réductrices** que le dioxyde de soufre.

Ainsi presque tous les oxydants tels que : les halogènes, le permanganate, le dichromate, le chlorate, l'iodate, l'eau oxygénée etc sont réduits par les solutions aqueuses de SO_2 :

$X_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2HX + H_2SO_4$ (X = Cl, Br, I)

$5H_2SO_3 + 2KMnO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 + 3H_2O$

$4H_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$

$KClO_3 + 3H_2SO_3 = KCl + 3H_2SO_4$

$HIO_3 + 3H_2SO_3 = HI + 3H_2SO_4$

$5HI + HIO_3 = 3I_2 + 3H_2O$

$H_2O_2 + H_2SO_3 = H_2SO_4 + H_2O$

Les sulfites

Comme l'acide sulfureux est un acide bibasique il forme deux types de sulfites : neutres, $M^I_2SO_3$ et hydrogénosulfites, M^IHSO_3.

Les sulfites solubles (ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux) peuvent être obtenus par action du dioxyde de soufre ou d'acide sulfureux sur des hydroxydes ou des carbonates :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$NaOH + H_2SO_3 = NaHSO_3 + H_2O$

$Ca(OH)_2 + 2H_2SO_3 = Ca(HSO_3)_2 + 2H_2O$

$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$

$Na_2CO_3 + H_2SO_3 = Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O$

Les sulfites peu solubles (ceux de Ba, Ca, Ag, Pb etc) sont obtenus par double échange :

$2AgNO_3 + Na_2SO_3 = Ag_2SO_3 + 2NaNO_3$

$CaCO_3 + 2SO_2 + H_2O = Ca(HSO_3)_2 + CO_2$

Les hydrogénosulfites sont peu stables et beaucoup d'entre eux ne cristallisent pas. Alors que $KHSO_3$ peut s'obtenir facilement en cristaux, on ne parvient pas à faire cristalliser le sulfite de sodium que par évaporation en vide lorsqu'on obtient des cristaux hygroscopiques, $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$. En évaporant la solution de sulfite de sodium dans une atmosphère de dioxyde de soufre, il se transforme en pyrosulfite:

$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2S_2O_5 + H_2O$

qui, à son tour, par chauffage à sec, se décompose en redonnant le sulfite neutre :

$Na_2S_2O_5 \rightarrow Na_2SO_3 + SO_2$

Le sulfite neutre, lui-même dismute vers 400^0C en sulfate et sulfure:

$4Na_2SO_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S$

Celui de magnésium se décompose d'une manière différente:

$4MgSO_3 \xrightarrow{300^0C} 2MgSO_4 + MgS_2O_3 + MgO$

$MgS_2O_3 \rightarrow MgSO_3 + S$

$MgSO_3 \rightarrow SO_2 + MgO$

Les sulfites présentent des **propriétés réductrices** vis-à-vis des oxydants comme les halogènes, le permanganate de potassium, les sels de fer(III) etc :

$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$

$5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$

$K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

$3K_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$

et en présence des réducteurs plus forts (S, H_2) ils jouent le rôle **d'oxydants :**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$

$Na_2SO_3 + 3H_2 = Na_2S + 3H_2O$

Acide dithionique ou acide hexaoxodisulfurique, $H_2S_2O_6$

L'acide n'est pas connu qu'en solution aqueuse. On peut le libérer de ses sels par l'action de l'acide sulfurique :

$BaS_2O_6 + H_2SO_4 = H_2S_2O_6 + BaSO_4$

Si on fait passer un courant de gaz sulfureux dans l'eau glacée contenant une suspension de MnO_2, on obtient MnS_2O_6 que l'on peut transformer en BaS_2O_6 :

$SO_2 + MnO_2 = MnSO_4$

$MnO_2 + 2H_2SO_3 = MnS_2O_6 + 2H_2O$

$MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 = BaS_2O_6 + Mn(OH)_2$

En agissant avec SO_2 sur une suspension de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ on obtient FeS_2O_6 :

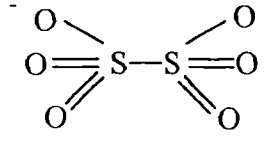
$3SO_2 + Fe_2O_3 \cdot xH_2O = Fe_2(SO_3)_3 + xH_2O$

$Fe_2(SO_3)_3 \rightarrow FeSO_3 + FeS_2O_6$

L'acide dithionique est un acide bibasique, instable.

$H_2S_2O_6 + H_2O + 1/2O_2 = 2H_2SO_4$

La structure proposée pour l'anion dithionate est symétrique :



L'acide et les dithionates sont assez difficilement oxydables en milieu neutre et à froid :

$H_2S_2O_6 + I_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 2HI$

$5Na_2S_2O_6 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$

$3Na_2S_2O_6 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3Na_2SO_4 + 2NO + 3H_2SO_4$

En milieu acide et à la température élevée ils deviennent oxydants:

$5H_2S_2O_6 + 2P = 2H_3PO_4 + 10SO_2 + 2H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Trioxyde de soufre (Anhydride sulfurique), SO_3

Le trioxyde de soufre a été préparé depuis longtemps par N.Lémery (1675) par distillation du sulfate de fer (III) :

$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$

En calcinant $FeSO_4$ ou $CuSO_4$ dans une rétorte en matériel réfractaire on obtient SO_3 :

$2FeSO_4 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$

$CuSO_4 \rightleftharpoons CuO + SO_3$

L'acide sulfurique peut être déshydraté en présence d'anhydride phosphorique:

$H_2SO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + SO_3$

Dans l'industrie on le prépare par oxydation du dioxyde de soufre par l'oxygène en présence d'un catalyseur :

$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \qquad \Delta H = -23$ kcal/mol

La réaction est réversible et exothermique et se produit avec diminution du volume. L'élévation de la température tendra à déplacer l'équilibre dans le sens de l'absorption de chaleur, c'est-à-dire de la dissociation de SO_3 ; c'est pour cela qu'il faut abaisser la température. Mais à la température ordinaire, la vitesse de la réaction est sensiblement petite ; elle augmente, quand-même, rapidement avec la température jusqu'à 400^0C sans que la dissociation du SO_3 soit sensible.

En appliquant la loi de masse à cette réaction, on peut déduire la proportion de SO_3 et SO_2, à l'équilibre :

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

$$\frac{[SO_3]}{[SO_2]} = \sqrt{K[O_2]}$$

On voit que la quantité de SO_3 augmente avec la concentration de l'oxygène.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La réaction s'effectue avec la diminution du nombre de moles. D'après le principe de Le Chatelier la formation du SO_3 est favorisée par l'augmentation de la pression. Pour que la vitesse soit suffisante aux températures pas trop élevées, on utilise des catalyseurs, tels que la mousse de platine, l'oxyde de fer(III) et l'oxyde de vanadium. Le platine est trop actif et cher et aussi sensible aux impuretés, tandis que Fe_2O_3 ne devient actif qu'à une température où SO_3 est fortement dissocié. C'est pour cela que, dès nos jours, on utilise presque exclusivement l'oxyde de vanadium (V). Les conditions optimales pour un bon rendement en SO_3 sont : 450^0C, 200-300 atm et des catalyseurs de vanadium. Son action s'explique par le passage alternatif du vanadium de l'état d'oxydation V à IV:

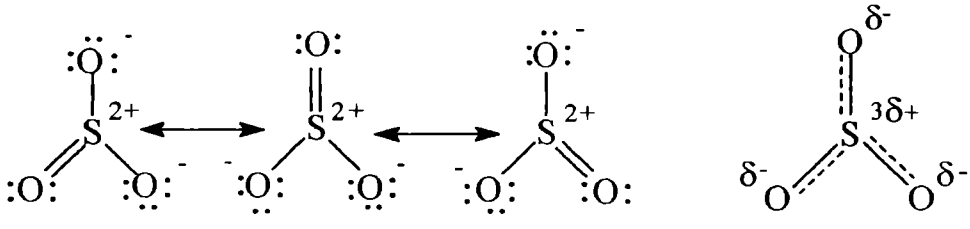
$$V_2O_5 + SO_2 \rightarrow SO_3 + V_2O_4$$

$$V_2O_4 + 1/2O_2 \rightarrow V_2O_5$$

Propriétés physiques du SO_3

À l'état gazeux, le trioxyde de soufre est monomère, molécule triangulaire, le soufre ayant l'hybridation sp^2. Les paramètres de la molécule déterminés par diffraction d'électrons, sont : d_{S-O}= 1,418 Å et l'angle OSO de 120^0.

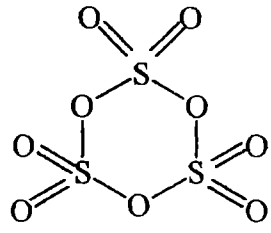
Sa structure peut-être représentée par une délocalisation de la liaison $\pi(d_p\text{-}p_\pi)$ sur les trois liaisons S-O :



À l'état gazeux il est soluble dans SO_2 liquide et dans le chlorure de sulfuryle.

Si la température s'abaisse, il se polymérise en molécules cycliques, $(SO_3)_3$:

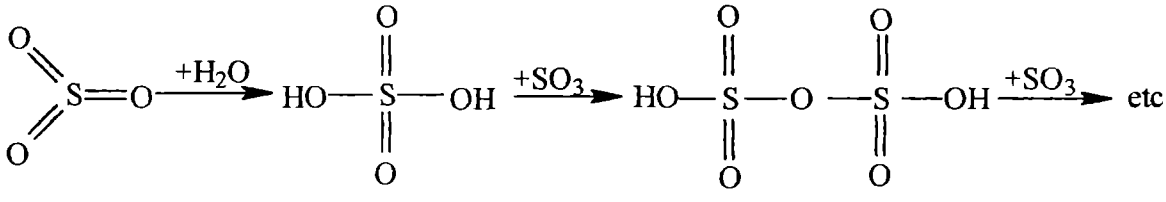
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Quand on prépare SO_3 à partir d'un oléum, en condensant la vapeur entre 18 et 27^0C dans un récipient parfaitement sec, on obtient un liquide qui bout à $44,8^0C$ et se solidifie à 17^0C, toujours polymérisé en $(SO_3)_3$.

À l'état solide il existe sous trois formes : α, β et γ. La forme α se présente sous forme de prismes et on l'obtient par solidification du liquide. Elle est formée par des cathènes unies entre elles en formant des plans.

La forme β est obtenue par transformation lente de la forme α en présence des traces d'eau, lorsque le degré de polymérisation augmente et on observe la formation de chaînes de longueurs variables. Cette forme fonde à $32,5^0C$. Elle n'est pas de SO_3 pur puisqu'elle contient quelques radicaux hydroxyles en bout de chaîne (environ 2OH à 10^8 SO_3). Sa formation se fait très vraisemblablement d'après le schéma suivant, qui explique le rôle catalytique de l'eau :



Cette variété forme des fines aiguilles cristallines, se groupant en faisceaux qui ont un aspect comme l'amiante.

La forme γ a l'aspect de la glace et l'on obtient par la condensation des vapeurs du SO_3 à -50^0C. Il paraît qu'elle consiste toujours en trimères cycliques, S_3O_9; elle fonde à $16,8^0C$.

Les transformations $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ sont irréversibles.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Propriétés chimiques

De point de vue chimique, SO_3 joue le rôle d'oxydant, d'anhydride acide, de déshydratant, d'agent de sulfonation et provoque des réactions d'addition.

En se dissociant en SO_2 et O_2 avant 500^0C, SO_3 se comporte comme **un oxydant fort.** C'est ainsi qu'il oxyde les métaux, les sulfures, les hydracides, les halogénures métalliques ou non-métalliques, etc.

$Zn + 2SO_3 = ZnSO_4 + SO_2$ (au rouge il se forme oxyde et sulfure)

$4Zn + SO_3 = 3ZnO + ZnS$

$Sb_2S_3 + 12SO_3 = Sb_2(SO_4)_3 + 12SO_2$

$HX\ (X = Cl, Br) + SO_3 = X_2 + SO_2 + H_2O$

$2NaCl + 2SO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + Cl_2$

$2KBr + 4SO_3 = K_2S_3O_{10} + Br_2 + SO_2$

$PCl_3 + SO_3 = POCl_3 + SO_2$

$PCl_5 + SO_3 = POCl_3 + SO_2 + Cl_2$

$CCl_4 + 2SO_3 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2$

Le trioxyde de soufre joue le rôle d'oxydant et d'agent de sulfonation vis-à-vis de certaines substances organiques (benzène, toluène, des acides benzoïques etc)

$C_{10}H_8 + 9SO_3 = C_6H_4(COOH)_2 + 2CO_2 + 9SO_2 + H_2O$

Comme **anhydride acide**, SO_3 solide réagit violemment avec l'eau en formant de l'acide sulfurique. Celui gazeux est moins réactif, la réaction se produisant dans quelques secondes. On a lieu l'absorption de SO_3 en H_2SO_4 en présence de l'eau lorsqu'il se forme aussi des hydrates, tels que $2SO_3 \cdot H_2O$, $2SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, $2SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

La fonction anhydride se manifeste aussi par son action sur des oxydes basiques, par exemple, BaO qui se combine avec incandescence à la vapeur de SO_3, en donnant $BaSO_4$.

Étant déficient en électrons il joue le rôle d'acide Lewis en donnant des composés d'addition avec des bases Lewis telles que : la pyridine, triméthylamine,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dioxane. À l'état sec, anhydre, il s'additionne aussi à des corps polarisables ou ionisables en formant des composés complexes : $I_2O_5 \cdot 2SO_3$, $KBF_4 \cdot 4SO_3$, $I_2 \cdot 4SO_3$, $N_2O_3 \cdot 2SO_3$, $P_2O_5 \cdot SO_3$ etc.

Acide sulfurique, H_2SO_4

L'acide sulfurique est l'un des produits de base de l'industrie chimique et l'importance de sa production permet d'apprécier l'activité d'un pays.

L'acide sulfurique est connu depuis longtemps. C'est au XIII^e siècle que Albert le Grand a attiré l'attention de ses contemporains sur les propriétés remarquables de « l'huile de vitriol ». Basile Valentinus l'a préparé au XV^e, par distillation de sulfate de fer(III).

Il y a deux procédés industriels pour préparer l'acide sulfurique :

-le procédé des chambres de plomb

-procédé de contact

Le premier comporte les étapes suivantes :

-préparation du dioxyde de soufre ;

-oxydation du dioxyde de soufre à trioxyde de soufre par des oxydes d'azote en présence de l'eau ;

-concentration de l'acide obtenu.

La préparation du SO_2 se fait dans les deux procédés, par la combustion du soufre or par le grillage des sulfures :

$$2FeS_2 + 11/2O_2 = 4SO_2 + Fe_2O_3$$

Le grillage se fait dans des fours en étages, en couche fluidisée or en suspension. Dès nos jours, le grillage en suspension de la pyrite finement divisée est le plus utilisé.

Les réactions simplifiées qui y se produisent, en phase gazeuse, sont :

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$$

$$N_2O_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

$$NO_2 + NO \rightleftharpoons N_2O_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2SO_2 + O_2 + N_2O_3 + H_2O = 2NOHSO_4$

$2NOHSO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2H_2SO_4 + NO + NO_2$

Ces deux dernières réactions produisent de l'acide sulfurique à partir de dioxyde de soufre et de l'air, grâce à un composé intermédiaire $NOHSO_4$, le sulfate d'hydrogène et nitrosyle.

Le meilleur procédé et d'ailleurs presque l'unique de nos jours c'est le procédé par contact.

Les étapes de ce procédé sont les suivantes:

-le grillage des sulfures ;

-la transformation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre ;

-absorption du trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique.

Le dioxyde de soufre obtenu par le grillage de la pyrite est oxydé catalytique en trioxyde de soufre. Les conditions d'oxydation on les a discutées à la préparation du SO_3.

Les gaz après leur contact avec le catalyseur sont refroidis au voisinage de la température ordinaire dans un échangeur de température, en réchauffant les gaz frais qui pénètrent dans le four. Dans ces conditions le SO_3 n'est plus un gaz, mais une fumée qui est très difficilement retenue par l'eau ; mais, H_2SO_4 95% le dissout rapidement. On obtient de cette manière des oléums de teneurs variables de 40% à 60% en SO_3. L'acide sulfurique concentré (96%) peut-être facilement obtenu, en mélangeant à oléum une proportion convenable d'acide dilué.

Propriétés physiques

L'acide sulfurique pur est un liquide visqueux, incolore et inodore. Le point de fusion de l'acide 100% (le dit « monohydrate ») est $10,36^0C$. Dans le diagramme de solidification des mélanges H_2SO_4 entre 0-100% en masse dans l'eau, on observe quatre eutectiques et quatre maximums (Figure 11).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

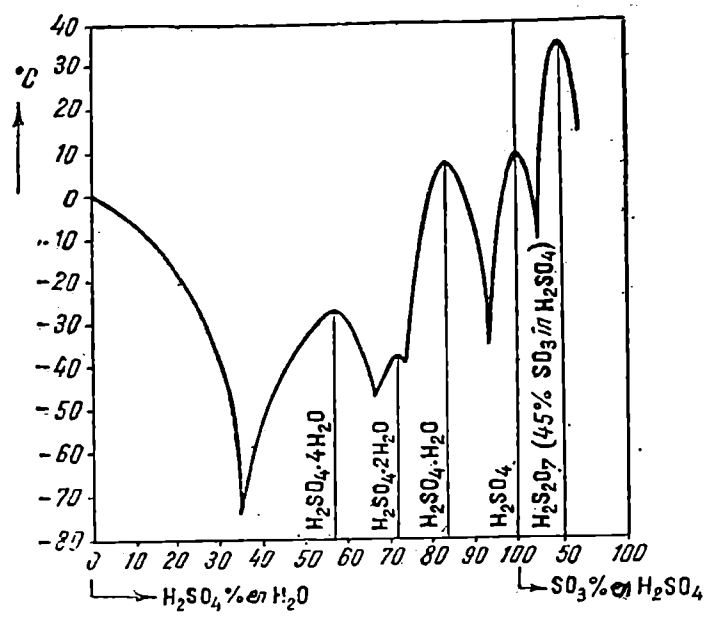


Figure 11. Eutectiques formés dans le système H_2SO_4-H_2O

De ces quatre maximums, un correspond à l'acide sulfurique pur et les autres trois, à des hydrates ayant les compositions suivantes :

	H_2SO_4	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$
p.f. (^{0}C)	+0,36	+8	-38	-27

Ces hydrates sont des composés stables seulement en état solide.

Si on chauffe H_2SO_4 80%, on distille de l'eau et on arrive à un azéotrope ayant le maximum de concentration 98,2% et un point d'ébullition de 338^{0}C. Si, par contre, on chauffe H_2SO_4 100%, c'est SO_3 qui distille le premier jusqu'on arrive à la concentration de l'azéotrope. La vapeur de l'azéotrope, au-dessus du point d'ébullition est dissociée en SO_3 et H_2O ; à 450^{0}C la dissociation est complète et il peut exister même SO_2 comme résultat de la décomposition du SO_3.

Les densités des solutions aqueuses de l'acide sulfurique augmentent avec la concentration (tableau 22) :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau 22. Densités de diverses solutions d'acide sulfurique

Conc.%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98,2	100
ρ(g/ml) à 20^0C	1,07	1,14	1,22	1,30	1,40	1,50	1,62	1,73	1,82	1,84	1,836

À la dilution de l'acide sulfurique par l'eau il y a un grand dégagement de chaleur ; c'est pour cela qu'on verse toujours de l'acide dans l'eau et jamais de l'inverse. Ce dégagement est dû à l'ionisation de l'acide et non à la formation des hydrates.

La tendance d'absorber de l'eau est si grande que l'acide est utilisé comme déshydratant. À cause de cette affinité pour l'eau, l'acide détruit beaucoup de substances organiques comme la cellulose, le papier, la peau etc.

La structure de la molécule comporte des liaisons covalentes normales et datives en résonance, ce qui raccourcit les liaisons S-O :

Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques de l'acide sulfurique peuvent être groupées-en: action acide, oxydante et sulfonante.

L'acide sulfurique est un diacide fort, qui ionise en deux étapes :

$$H_2SO_4 + H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- + H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

La première étape est complète, même à des concentrations relativement grandes (par exemple, en solution 1N). La deuxième étape découle d'après la loi de masse :

$$\frac{[(H_3O)^+][(SO_4)^{2-}]}{[(HSO_4)^-]} = K_a = 1{,}29.10^{-2}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'acide sulfurique 100% est faiblement dissocié-en :

$H_2SO_4 \rightleftharpoons (HSO_3)^+ + OH^-$

ce qui explique les réactions de sulfonation de l'acide sulfurique concentré ou celles d'oléums.

Certains métaux facilement oxydables dont la tension normale est inférieure à celle de l'hydrogène, le mettent en liberté. Tels sont le zinc, le cadmium, le fer, l'aluminium qui réagissent même avec l'acide dilué :

$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$

L'acide concentré de 80-98%, de plus celui anhydre, n'attaque pas le fer ; c'est pour cela qu'on peut le conserver dans des récipients en fer.

Par contre, le plomb est attaqué seulement par l'acide plus concentré de 60%.

Les propriétés oxydantes de l'acide sulfurique se manifestent surtout à chaud et en solutions très concentrées ou à l'état de vapeur. Ainsi, en présence des réducteurs comme : l'hydrogène, le carbone, le soufre, le phosphore, le cuivre, l'argent, l'étain, le mercure, il est réduit à l'état +IV ou même aux états inférieurs.

Par exemple, l'hydrogène réduit l'acide sulfurique au SO_2 ou au S, à haute température et même à H_2S :

$H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2H_2O$

$H_2SO_4 + 3H_2 = S + 4H_2O$

$H_2SO_4 + 4H_2 = H_2S + 4H_2O$

Les autres réducteurs le réduisent à chaud:

$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$

$10H_2SO_4 + P_4 = 4H_3PO_4 + 10SO_2 + 4H_2O$

$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

Les hydracides (HBr, HI) sont oxydés par l'acide sulfurique concentré :

$H_2SO_4 + 2HI = SO_2 + I_2 + 2H_2O$

Lorsque l'acide iodhydrique est concentré, il se forme aussi du soufre or de l'hydrogène sulfuré.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'acide sulfurique concentré et surtout celui anhydre joue **le rôle d'oxydant** et aussi **d'agent de sulfonation** sur des composés organiques.

Sulfates. Étant un acide bibasique, l'acide sulfurique donne naissance à deux types de sulfates : neutres et hydrogéno-sulfates.

Les hydrogéno-sulfates ne sont connus que pour les métaux alcalins. Ils se forment par cristallisation des solutions de sulfates neutres acidifiés par l'acide sulfurique et par action d'acide sulfurique sur un sel alcalin d'un autre acide :

$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4$

$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$

$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + SO_2 + H_2O$

Ils sont solubles dans l'eau et se décomposent thermiquement en donnant des pyrosulfates:

$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$

qui à leur tour se décomposent à des températures plus grandes :

$Na_2S_2O_7 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_3$

Les sulfates neutres résultent de la réaction de l'acide sulfurique sur un métal, sur une base, sur un oxyde, sur un sel ou par oxydation des sulfures, sulfites etc.

$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$

$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$

$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$ (méthodes pour les sulfates insolubles)

$PbS + 2O_2 = PbSO_4$

Excepté les sulfates de Ca, Ba, Sr, Pb, Ag insolubles, les autres sont solubles dans l'eau. En général ils cristallisent de leurs solutions comme des hydrates : $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ etc.

Leur stabilité est variable ; alors que les sulfates alcalins fondent sans décomposition, d'autres se dissocient par élévation de la température avec formation de l'oxyde du métal et de SO_3 :

$$BaSO_4 \xrightarrow{t^oC} BaO + SO_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tous les sulfates sont réduits à des températures plus ou moins élevées par le carbone et l'hydrogène en formant des sulfures :

$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$

$BaSO_4 + 4H_2 = BaS + 4H_2O$

On connaît plusieurs séries de sulfates:

-la série magnésienne (vitrioles) : $M^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$ (M= Mg, Fe, Mn, Co, Ni, Zn)

-la série des schönites : $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (le schönite, d'où le nom de la série). Le magnésium peut-être substitué par Cu, Fe, Zn etc et le potassium par Na, Rb, NH_4.

-la série des aluns : $M_2^{I}SO_4 \cdot M_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ où M^{I} = Na, K, Rb, Cs, Tl et M^{III} = Al, Cr, Fe, Mn, V.

Utilisations L'acide sulfurique constitue un des produits indispensables pour l'industrie chimique. On peut dire qu'il y a peu de sections où on ne l'utilise pas.

Ainsi, il est à la base de l'industrie des engrais phosphatés ;

-fabrication de l'acide phosphorique pour élaboration de phosphates destinés à l'alimentation animale ou humaine et de tripolyphosphates utilisés dans les détergents ;

-fabrication du TiO_2, le pigment blanc utilisé dans la peinture ;

-hydrométallurgie du zinc et du cuivre ;

-textiles (fabrication du caprolactame, du polyamide etc) ;

-fabrication des sulfates, au raffinage du pétrole, des houilles minéraux, des graisses, à la fabrication des explosives, des médicaments, des autres acides (chlorhydrique, nitrique, acétique). On l'utilise comme agent de sulfonation, de nitration etc.

Acide pyrosulfurique, $H_2S_2O_7$

On sait que SO_3 se dissout dans l'eau dans n'importe quelle proportion en formant l'acide sulfurique oléum. Le système qui correspond au rapport $H_2SO_4 : SO_3$ = 1 :1 est considéré l'acide pyrosulfurique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les pyrosulfates se forment par transformation thermique des hydrogénosulfates :

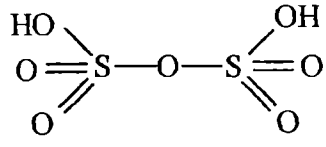
$2NaHSO_4 \rightleftharpoons Na_2S_2O_7 + H_2O$

En les chauffant davantage ils se décomposent en :

$M_2^{I}S_2O_7 \rightarrow M_2SO_4 + SO_3$

On connaît des pyrosulfates de potassium, de sodium, de lithium, d'argent, d'uranyle. Ils n'existent qu'à l'état solide ; l'eau les détruit.

Pour l'acide pyrosulfurique on a proposé la formule suivante :



Acide thiosulfurique, $H_2S_2O_3$

L'anion $S_2O_3^{2-}$ dérive de l'anion SO_4^{2-} dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre, d'où le nom de thiosulfurique.

L'acide thiosulfurique n'a pas été isolé qu'en solution étendue où il existe un certain temps suivant la température et le degré de dilution, mais bientôt il se décompose :

$H_2S_2O_3 \rightarrow SO_2 + S + H_2O$

On peut l'obtenir quand-même par action de l'hydrogène sulfuré dissout dans l'éther à -78^0C sur le trioxyde de soufre ou en solution alcoolique par action de l'hydrogène sulfuré sur le thiosulfate de plomb sec :

$H_2S + SO_3 \xrightarrow{ether} H_2S_2O_3 \cdot 2Et_2O$

$H_2S + PbS_2O_3 \xrightarrow{alcool} H_2S_2O_3 + PbS$

Les thiosulfates sont les mieux connus. Ils n'existent qu'à l'état neutre.

Il y a plusieurs méthodes pour les obtenir :

-addition du soufre à un sulfite :

$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-par action du dioxyde de soufre sur un sulfure :

$2Na_2S + 3SO_2 = 2Na_2S_2O_3 + S$

-action des polysulfures sur les sulfites :

$S_n^{2-} + SO_3^{2-} \rightarrow S_{n-1}^{2-} + S_2O_3^{2-}$

$Na_2S_2 + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3 + Na_2S$

-oxydation des polysulfures ou des hydrogéno-sulfures par l'oxygène ou par d'autres oxydants:

$M_2S_5 + 3/2O_2 = M_2S_2O_3 + 3S$

$2MHS + 2O_2 = M_2S_2O_3 + H_2O$

$2M_2S_5 + 4K_2Cr_2O_7 + H_2O = M_2S_2O_7 + 3K_2S_2O_7 + 4Cr_2O_3 + 2KOH$

-action du dioxyde de soufre sur un mélange de carbonate de sodium et sulfure de sodium:

$Na_2CO_3 + 2Na_2S + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$

-action des hydroxydes sur le soufre :

$6MOH + 12S = M_2S_2O_3 + 2M_2S_5 + 3H_2O$

-action de l'iode sur un mélange de sulfures et sulfites:

$Na_2S + Na_2SO_3 + I_2 = Na_2S_2O_3 + 2NaI$

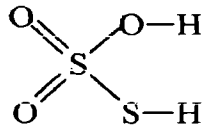
Propriétés physiques

Le thiosulfate de sodium est le plus connu. Le système $Na_2S_2O_3$ - H_2O a relevé l'existence de nombreux hydrates. Le plus facile à obtenir est $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ puisqu'il est stable entre de larges limites de température. Ce sel cristallise en prismes monocliniques pyramidés. Il se dissout dans son eau de cristallisation à 48^0C et le liquide obtenu a été utilisé comme solvant cryométrique puisqu'il se maintient beaucoup de temps à basses températures. Le sel ainsi « fondu » chauffé vers 200^0C perd son eau de cristallisation et devient anhydre ; en le chauffant davantage vers 230^0C il se décompose en sulfate et pentasulfure :

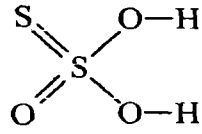
$4Na_2S_2O_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$

Pour l'acide thiosulfurique on a proposé deux structures :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

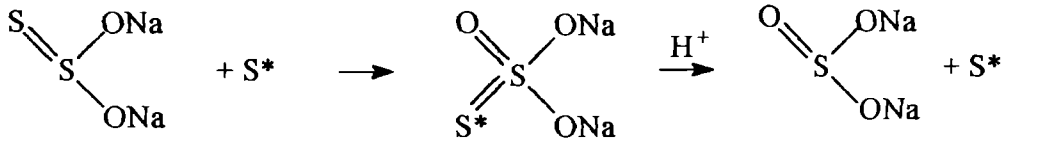


I



II

Pour mieux comprendre la structure II de l'ion thiosulfate, on a préparé du thiosulfate marqué à $^{35}S^{*}$, par traitement de Na_2SO_3 inactif avec l'isotope du soufre 35. Par acidification du thiosulfate obtenu il se forme un précipité de soufre radioactif, les ions SO_3^{2-} restants en solution, sont inactifs. Le schéma de réaction est le suivant :



sulfite inactif — thiosulfate marqué — S* precipité

Il n'y a pas d'échange entre le soufre du sulfite et celui qui est ajouté ; ces deux ne sont pas équivalents. Cette structure explique aussi les propriétés réductrices des thiosulfates.

L'hydrolyse des thiosulfates des métaux lourds s'appuie sur la structure I :

$M_2S_2O_3 + H_2O = M_2S + H_2SO_4$

Par diffraction de rayon X et par l'étude du spectre Raman on a conclu que $S_2O_3^{2-}$ a une structure tétraédrique, les deux distances soufre-oxygène étant de 0,97Å, caractéristiques pour une double liaison.

Le spectre d'émission de rayon X des thiosulfates présente un triplet qui peut être considéré comme une superposition des deux fréquences : une d'un sulfate et l'autre d'un sulfure, ce qui démontre que les atomes de soufre ont des états d'oxydation différents, +VI et –II, respectivement.

Propriétés chimiques

L'acide thiosulfurique est un acide fort et bibasique, analogue à l'acide sulfurique :

$H_2S_2O_3 \rightleftharpoons H^+ + HS_2O_3^-$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$HS_2O_3^- \rightleftharpoons H^+ + S_2O_3^{2-}$

La I^{ère} constante de dissociation n'est pas bien connue et la II^{ème} a la valeur $5,7 \cdot 10^{-2}$.

On ne connaît jusqu'à maintenant que de thiosulfates neutres. L'acide et les thiosulfates sont instables en solutions acides où on a constaté plusieurs produits de décomposition. Par exemple, en présence d'acide chlorhydrique, à l'ébullition, l'acide thiosulfurique donne :

$$21H_2S_2O_3 \rightleftharpoons 17SO_2 + 19S + H_2SO_4 + H_2S_5O_6 + 19H_2O$$

et les thiosulfates, en milieu sulfurique, se décomposent en soufre et sulfate :

$$3M_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 4S + 3M_2SO_4 + H_2O$$

Les thiosulfates d'argent, de mercure et de plomb sont insolubles dans l'eau, mais très instables. Dès qu'ils se forment sont blancs mais ils deviennent rapidement gris-bruns, après noirs, par suite de la formation des sulfures :

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$$

Ces thiosulfates sont solubles dans un excès de thiosulfate alcalin en donnant des complexes solubles de types suivants : $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3]$.

Ces complexes prennent également naissance lorsqu'on traite les halogénures d'argent, AgX (X= Cl, Br, I) solides, par une solution de thiosulfate de sodium :

$$2AgCl + 3Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3] + 2NaCl$$

Les thiosulfates sont **des réducteurs.** Les halogènes (Cl_2, Br_2) sont réduits en solution aqueuse à l'état d'hydracide :

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$$

L'iode donne une réaction spéciale avec les thiosulfates en formant des tétra-thionates :

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + NaI$$

La réaction est utilisée dans la chimie analytique pour le dosage volumétrique de l'iode.

Le rôle de réducteur se manifeste aussi vis-à-vis de beaucoup d'oxydants tels que l'acide iodique, le permanganate de potassium, l'eau oxygénée :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$4HIO_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 3Na_2SO_4 + 4HI + 3H_2SO_4$

$8KMnO_4 + 3M_2S_2O_3 + H_2O = 3M_2SO_4 + 3K_2SO_4 + 2KOH + 8MnO_2$

L'eau oxygénée oxyde en milieu acide le thiosulfate au tétrathionate et en présence des sels de Cu(II) il se forme du trithionate :

$H_2O_2 + 2Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2S_4O_6 + Na_2SO_4 + 2H_2O$

$8H_2O_2 + 4Na_2S_2O_3 = 2Na_2S_3O_6 + 2Na_2SO_4 + 8H_2O$

En milieu alcalin et au chaud, le thiosulfate est oxydé quantitativement au sulfate :

$4H_2O_2 + Na_2S_2O_3 + 2NaOH = 2Na_2SO_4 + 5H_2O$

Les thiosulfates peuvent jouer le rôle **d'oxydants** vis-à-vis des réducteurs forts comme : Al, C, S, $SnCl_2$, en passant en sulfure ou polysulfure :

$Na_2S_2O_3 + 3C \rightleftharpoons Na_2S_2 + 3CO$

$Na_2S_2O_3 + 3SnCl_2 + 6HCl = Na_2S_2 + 3SnCl_4 + 3H_2O$

Les thiosulfates donnent avec le chlorure de mercure (II) un précipité insoluble de $HgCl_2 \cdot 2HgS$, la réaction pouvant être utilisée pour le dosage du thiosulfate en titrant l'acide chlorhydrique résulté:

$2Na_2S_2O_3 + 3HgCl_2 + 2H_2O = HgCl_2 \cdot 2HgS + 2Na_2SO_4 + 4HCl$

Avec le nitrate d'argent il se forme un sulfure et de l'acide sulfurique :

$2AgNO_3 + M_2S_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + Ag_2S + 2MNO_3$

Ces deux réactions sont aussi un argument pour la structure I des thiosulfates.

Utilisations

La faculté de thiosulfate de sodium de « dissoudre » les chlorures et les bromures d'argent en formant des complexes solubles est utilisée dans l'art photographique pour fixer les images sur le papier.

La réaction d'un thiosulfate avec l'iode est à la base d'un chapitre important de la chimie analytique, l'iodométrie.

Son utilisation dans l'industrie textile et aussi comme antichlore est basée sur la réaction :

$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$

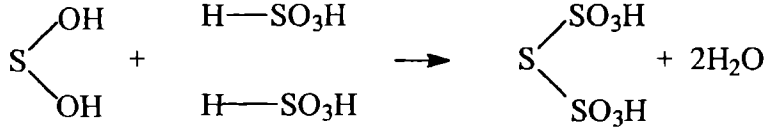
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans tannerie le thiosulfate de sodium est utilisé à la réduction du dichromate.

Acides sulfanes disulfoniques

La réaction de l'hydrogène sulfuré et du dioxyde de soufre étudiée par H.Wackenroder donne comme intermédiaire l'acide sulfoxylique qui réagit davantage avec l'acide sulfureux en solution en formant acide disulfane-disulfonique :

$H_2S + H_2SO_3 = H_2SO_2 + S + H_2O$



L'acide formé additionne du soufre et peut donner acide disulfane-disulfonique et trisulfane-disulfonique :

$H_2S_3O_6 + S = H_2S_4O_6$

$H_2S_4O_6 + S = H_2S_5O_6$

Ce mécanisme proposé n'est pas très sûr.

En solution acide les sulfanes-disulfonates se décomposent-en :

$H_2S_{3+n}O_6 = H_2S_3O_6 + nS$

$H_2S_3O_6 + H_2O = H_2SO_4 + H_2S_2O_3$

$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$

On connaît plusieurs méthodes de préparation:

-l'anhydride sulfurique dissous dans CCl_2F_2 à -78^0C réagit avec une solution éthérée d'un sulfane, H_2S_n, en donnant des acides mono- et polysulfanes-monosulfoniques, HS_xSO_3H($HS\text{-}SO_3H=H_2S_2O_3$). Avec un excès de SO_3 il se forme des acides sulfanes-disulfoniques :

$H\text{-}S_n\text{-}H + 2SO_3 = HO_3S - S_n - O_3SH$

-Monochlorure de soufre hydrolyse ou réagit avec les hydrogénosulfites ou thiosulfates en formant des acides sulfanes-disulfoniques :

$S_2Cl_2 + 2H_2O = S_2(OH)_2 + 2HCl$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$S_2(OH)_2 + 2H_2SO_3 = H_2S_4O_6 + 2H_2O$

$S_4O_6^{2-} + HSO_3^- = S_3O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} + H^+$

$S_2(OH)_2 + 2H_2S_2O_3 = H_2S_6O_6 + 2H_2O$

-à partir des thiosulfates on obtient les tétrathionates par oxydation avec l'iode ou avec le dioxyde de plomb:

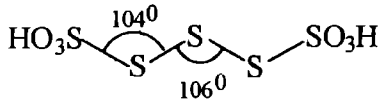
$2M_2S_2O_3 + I_2 = M_2S_4O_6 + 2MI$

$2PbS_2O_3 + PbO_2 + 2H_2SO_4 = PbS_4O_6 + 2PbSO_4 + 2H_2O$

Les sels de fer(III), de cuivre(II), de cérium(IV), le permanganate en milieu acide ou neutre ont le même comportement.

Propriétés physiques

Basé sur les déterminations de rayon X, O.Foss a proposé pour le trisulfane-disulfonate la structure suivante :



La distance S-S de 2,04 Å est la même que l'on trouve dans le soufre rhombique, tandis que la distance S-SO_3H est légèrement plus grande.

Propriétés chimiques

Les acides sulfanes-disulfoniques sont des diacides forts. Ils sont obtenus seulement en solution aqueuse et leur stabilité diminue avec la concentration.

Ils sont des réducteurs, étant transformés en sulfates par des oxydants tels que : l'iode, les sels de cuivre (II), de fer (III) etc :

$Na_2S_3O_6 + I_2 + 2H_2O = 2NaHSO_4 + 2HI + S$

$Na_2S_3O_6 + CuCl_2 + 2H_2O = CuS + 2NaHSO_4 + 2HCl$

En milieu acide ou alcalin ils sont décomposés :

$H_2S_3O_6 = H_2SO_4 + S + SO_2$

$S_3O_6^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + S_2O_3^{2-} + 2H^+$

$2S_2O_6^{2-} + 6OH^- = 4SO_3^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les réactions avec les sulfites diminuent le degré des polysulfanes jusqu'à monosulfanes-disulfonates :

$M_2S_6O_6 + M_2SO_3 = M_2S_5O_6 + M_2S_2O_3$

$M_2S_5O_6 + M_2SO_3 = M_2S_4O_6 + M_2S_2O_3$

$M_2S_4O_6 + M_2SO_3 = M_2S_3O_6 + M_2S_2O_3$

En milieu neutre, les réactions sont quantitatives.

Acides peroxosulfuriques

Par analogie de l'eau avec l'eau oxygénée, on peut conclure que la dernière manifeste son caractère de base Lewis en formant avec le trioxyde de soufre l'acide monoperoxosulfurique, H_2SO_5 et l'acide monoperoxodisulfurique, $H_2S_2O_8$.

Acide monoperoxosulfurique, H_2SO_5

H.Caro a étudié l'action de l'acide sulfurique sur les peroxosulfates à 0^0C en obtenant l'acide monoperoxosulfurique, dit l'acide de Caro :

$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + K_2SO_4$

$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$

J.D.Ans et W.Friederich ont préparé l'acide, par action de l'eau oxygénée sur l'acide chlorosulfonique ou peroxodisulfurique :

$ClSO_3H + H_2O_2 = H_2SO_5 + HCl$

$H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5$

La réaction entre l'anhydride sulfurique et l'eau oxygénée donne aussi de l'acide :

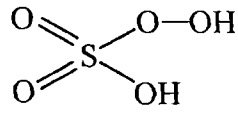
$H_2O_2 + SO_3 = H_2SO_5$

Propriétés physiques et chimiques

L'acide est relativement stable à l'état solide. Il fond à 45^0C.

La structure proposée pour l'acide contient un groupement « peroxo » qui explique les propriétés oxydantes de cet acide :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Une telle structure est confirmée par la réaction entre le chlorure benzensulfonique ou le chlorure de benzoyle et le peroxomonosulfate de potassium :

$C_6H_5SO_2Cl + K_2SO_5 = C_6H_5SO_2\text{-}O_2\text{-}SO_3K + KCl$

$C_6H_5COCl + K_2SO_5 = C_6H_5CO\text{-}O_2\text{-}SO_3K + KCl$

En solution alcaline, le premier sel hydrolyse en formant l'acide benzènesulfonique et peroxomonosulfate :

$C_6H_5SO_2\text{-}O_2\text{-}SO_3K + KOH = K_2SO_5 + C_6H_5SO_3H$

L'acide monoperoxosulfonique est un acide bibasique, mais on ne connaît que de sels neutres. En solution aqueuse il se décompose en acide sulfurique et en oxygène surtout en présence des traces de métaux ou du platine colloïdale :

$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2 \qquad H_2O_2 = H_2O + 1/2O_2$

Les propriétés de l'acide le rapproche de l'eau oxygénée mais pas totalement puisqu'il n'a pas d'action sur $KMnO_4$ ou sur TiO_2. Il agit comme oxydant sur des iodures, des bromures, des sels de Fe(II), des arsénites etc :

$H_2SO_5 + 2KI = K_2SO_4 + I_2 + H_2O$

$H_2SO_5 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$

H_2SO_5 donne avec l'acide chlorsulfonique, l'acide monoperoxodisulfurique :

$H_2SO_5 + HSO_3Cl = H_2S_2O_8 + HCl$

Acide monoperoxodisulfurique, $H_2S_2O_8$

L'acide peut être obtenu à l'état cristallin :

- par action de l'acide chlorsulfonique sur l'eau oxygénée :

$SO_3HCl + H_2O_2 = H_2SO_5 + HCl$

$H_2SO_5 + SO_3HCl = H_2S_2O_8 + HCl$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-par oxydation anodique de l'acide sulfurique 50%, à une température au-dessous de 30^0C et avec une électrode en platine. À cette concentration, l'acide sulfurique dissocie seulement à la première étape :

$H_2SO_4 \leftrightharpoons H^+ + HSO_4^-$

$2HSO_4^- \rightarrow H_2S_2O_8 + 2e^-$

Les peroxosulfates, eux aussi, sont obtenus par oxydation anodique des sulfates avec une densité de courant de 5-10 A/cm^2.

Les meilleurs rendements sont obtenus avec le sulfate de potassium et celui d'ammonium.

Propriétés physiques et chimiques

L'acide est une substance cristalline qui fond à 65^0C avec décomposition :

$H_2S_2O_8 \rightarrow H_2SO_4 + SO_2 + O_2$

En présence de l'eau il "hydrolyse":

$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$

$H_2SO_5 \rightarrow H_2SO_4 + 1/2O_2$

L'acide et les sels sont des oxydants comparables à l'eau oxygénée, mais moins forts. Ainsi, ils peuvent oxyder Mn(II), Cr(III), Co(II), Ni(II) aux états supérieurs d'oxydation :

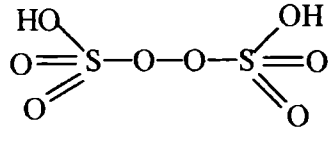
$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$

$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2H_2CrO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6H_2SO_4$

$2Co(OH)_2 + H_2S_2O_8 = Co_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2SO_4$

Les peroxosulfates dissolvent une série de métaux (Fe, Zn, Mg, Co, Cu, Al, Hg) en les transformant en sulfates. Ils jouent le rôle d'oxydants aussi vis-à-vis de substances organiques tels que : alcools, phénols, aniline etc.

Toutes ces propriétés s'accordent avec la formule suivante:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3.4. DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DU SOUFRE

Le soufre se combine, en général, aux halogènes avec une grande facilité, la combinaison s'effectuant directement soit à froid, soit à chaud. Cette affinité pour les halogènes diminue à mesure que le nombre atomique augmente ; on ne connaît pas de composés iodés du soufre.

Dans le tableau 23 sont présentées les combinaisons halogénées du soufre ainsi que leurs propriétés physiques .

Tableau 23. Propriétés physiques des composés halogénés du soufre

S_2X_2	SX_2	SX_4	SX_6	S_2X_{10}
S_2F_2 Gaz incolore P.f.≈ -120°C P.é. ≈ -40°C	SF_2 Gaz incolore P.é. ≈ -35°C	SF_4 Gaz incolore P.f.= -120°C P.é.= -40°C	SF_6 Gaz incolore P.f. = -50°C	S_2F_{10} Liquide incolore P.f. = -55°C P.é. = 29°C
S_2Cl_2 Liquide orange P.f≈ -135°C P.é.≈ 135°C	SCl_2 Liquide rouge P.f. = -78°C P.é. = 59°C	SCl_4 Liquide jaune P.f.= -30°C Il se décompose à l'ébullition	-	-
S_2Br_2 Liquide rouge P.f.= -40°C Il se décompose à l'ébullition	-	-	-	-

Composés du soufre avec le fluor

Monofluorure du soufre, S_2F_2

On le prépare par l'action du soufre fondu sur le fluorure d'argent :

$2AgF + 3S = Ag_2S + S_2F_2$

Par chauffage il se décompose en fluor et soufre.

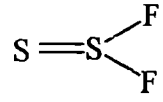
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Avec l'eau il y a formation de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique :

$S_2F_2 + 3H_2O = H_2SO_3 + 2HF + H_2S$

La structure moléculaire du S_2F_2 a été déterminée par R.Kuczkowski :

$\sphericalangle SSF = 108^0 \quad \sphericalangle FSF = 87,9^0$



Le monofluorure de soufre réagit avec les acides chlorhydrique et fluorhydrique :

$S_2F_2 + 2HCl = S_2Cl_2 + 2HF$

$S_2F_2 + 2HF = SF_4 + H_2S$

Avec l'oxygène il peut se former plusieurs produits comme : SOF_2, SO_2F_2, SO_2.

Difluorure de soufre, SF_2

Par fluoration du soufre avec le SbF_5 on obtient SF_2, un gaz incolore, très instable, même à basse température :

$SbF_5 + S = SF_2 + SbF_3$

L'eau le décompose:

$2SF_2 + 3H_2O = S + H_2SO_3 + 4HF$

La structure du SF_2 est angulaire, l'hybridation du soufre étant sp^3.

Tétrafluorure de soufre, SF_4

Lorsqu'on chauffe, même doucement, du soufre avec trifluorure de cobalt il y a une explosion et une inflammation avec formation du SF_4 :

$4CoF_3 + S = SF_4 + 4CoF_2$

On peut aussi le préparer si on agit avec SCl_2 sur NaF en acétonitrile à 70-80^{0}C :

$3SCl_2 + 4NaF = SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$

C'est un gaz incolore, suffocant comme le phosgène. Il est instable en présence de l'eau :

$SF_4 + 3H_2O = H_2SO_3 + 4HF$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En accord avec le modèle VSEPR ce fluorure adopte la structure de **bisphénoïde,** le soufre étant hybridé sp^3d.

C'est un bon agent fluorant sur des composés inorganiques et organiques :

$CO_2 + SF_4 = SOF_2 + COF_2$

$COF_2 + SF_4 = SOF_2 + CF_4$

SF_4 réagit avec l'ion F^- comme accepteur en réactions avec des fluorures quatérnaires :

$:SF_4 + R_4N^+F^- \rightarrow [R_4N][:SF_5]$

Hexafluorure de soufre, SF_6

C'est le seul fluorure du soufre qui est obtenu par réaction directe exothermique entre le soufre et le fluor.

C'est un gaz incolore, qui par refroidissement à -65^0C se solidifie sans passer par l'état liquide. Contrairement à la plupart des halogénures non-métalliques, il est insoluble dans l'eau et non-hydrolysé, mais se solubilise légèrement dans l'alcool.

Il présente une structure octaédrique avec le soufre hybridé sp^3d^2.

Il présente une inertie chimique remarquable. Seuls Na et Mg l'attaquent à haute température :

$8Na + SF_6 = Na_2S + 6NaF$

Avec l'oxygène, sous l'action des étincelles électriques, il se forme SO_2F_2 :

$SF_6 + O_2 = SO_2F_2 + 2F_2$

L'hydrogène sulfuré est oxydé au soufre:

$SF_6 + 3H_2S = 6HF + 4S$

Décafluorure de disoufre, S_2F_{10}

À côté du SF_6 comme résultat de la combustion du fluor et soufre il se forme une petite quantité de S_2F_{10} qui est séparé par distillation. Il se présente comme un liquide incolore qui peut-être solidifié (le point de fusion est -55^0C et celui d'ébullition 29^0C).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La structure de ce composé est constituée de deux octaèdres liés par les atomes de soufre, chacun étant hybridé sp^3d^2.

S_2F_{10} est très toxique mais pouvant être manœuvré aisément et en sûreté, on l'utilise comme isolant dans les équipements électriques à haute tension.

Composés du soufre avec le chlore

Monochlorure de soufre, S_2Cl_2

Le chlore sec et le soufre se combinent dès la température ordinaire, la réaction étant rapide au-dessus de la température de fusion du soufre :

$2S + Cl_2 = S_2Cl_2 \quad \Delta H = -14$ Kcal/mol

S_2Cl_2 formé dissout facilement le soufre et, par d'autre part, il se combine au chlore en donnant SCl_2. Il faut donc utiliser une quantité déterminée du chlore pour éviter la formation des produits indésirables.

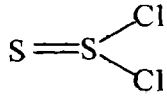
On peut le préparer encore par action du $HgCl_2$, $SnCl_2$, PCl_5 sur le soufre :

$HgCl_2 + 3S = S_2Cl_2 + HgS$

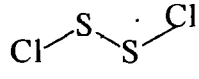
La réaction du pentasulfure de phosphore et le chlorure de thionyle donne S_2Cl_2 :

$P_2S_5 + 5SOCl_2 = P_2O_5 + 5S_2Cl_2$

Sur cette dernière réaction s'appuie une des structures proposées pour S_2Cl_2 :



Mais les études de diffraction des électrons ont indiqué de simples liaisons entre les atomes du soufre :



La rotation libre autour de la liaison S-S pourrait faire apparaître des formes *cis* et *trans*. Comme certains propriétés plaident pour une structure ou pour l'autre, on a proposé un équilibre entre les deux structures.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Propriétés chimiques

-S_2Cl_2 est lentement hydrolysé avec formation de SO_2 et H_2S qui réagissent ensuite l'un sur l'autre pour donner du soufre :

$S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + H_2S + 2HCl$

$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$

-S_2Cl_2 dissout le soufre, mais il réagit également avec lui, en donnant des polysulfures chlorés, S_xCl_2, difficile à les isoler. La solution de soufre dans S_2Cl_2 est utilisée dans l'industrie pour la vulcanisation du caoutchouc.

-La réaction du S_2Cl_2 avec CS_2 constitue une méthode de préparation pour CCl_4 :

$CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$

-S_2Cl_2 est décomposé par de non-métaux (H_2, O_2, P) et aussi par de métaux (les alcalins, alcalino-terreux). Ni et Mn ne réagissent pas, même à la température d'ébullition, tandis que Al, Sn, Hg, Cu, Zn sont attaqués à chaud :

$S_2Cl_2 + H_2 \xrightarrow{150^0C} 2HCl + 2S$

$S_2Cl_2 + 2O_2 \xrightarrow{rouge} Cl_2 + 2SO_2$

$5S_2Cl_2 + 6P = 2P_2S_5 + 2PCl_5$

$S_2Cl_2 + 2Na = 2S + 2NaCl$

-par action des étincelles électriques sur un mélange de S_2Cl_2 et du SO_2 il y a la réaction : $S_2Cl_2 + SO_2 = SO_2Cl_2 + 2S$

-il réagit violemment avec les oxydes métalliques en les transformant en chlorures, tandis que les sulfates sont transformés, à haute température, en chlorures :

$2MO + 2S_2Cl_2 = 2MCl_2 + SO_2 + 3S$ (M = Ni, Cu, Zn)

$2S_2Cl_2 + Na_2SO_4 = SO_2Cl_2 + 2NaCl + SO_2 + 3S$

Le monochlorure de soufre est un des composés de plus importants du soufre.

Il est utilisé comme agent de chloration et de sulfuration en chimie organique. Étant un bon dissolvant du soufre il est utilisé dans l'industrie du caoutchouc comme agent de vulcanisation. Il dissout aussi les sels métalliques et les composés organiques et c'est pour cela qu'on l'utilise comme dissolvant dans l'ébulliométrie et cryoscopie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dichlorure de soufre, SCl_2

Si on fait passer du S_2Cl_2 par le soufre fondu on obtient des mélanges qui contiennent SCl_2. Par distillation fractionnée, en absence de l'humidité, on sépare SCl_2 pur.

Un courant de chlore à 0^0C passé sur S_2Cl_2 se dissout tout d'abord pour qu'ensuite ils réagissent ensemble en formant un liquide rouge-brun :

$S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2SCl_2$

Il est aisément dissociable et hydrolysable :

$2SCl_2 + 3H_2O = H_2S_2O_3 + 4HCl$

$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O$

Avec SO_3 il forme dichlorure de thionyle aussi qu'avec l'acide chlorosulfonique :

$SCl_2 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2$

$SCl_2 + ClSO_3H = SOCl_2 + SO_2 + HCl$

Par refroidissement il y a des phénomènes curieux supposés que sont dus à une polymérisation ou plutôt à une dissociation.

La structure de la molécule est angulaire.

Tétrachlorure de soufre, SCl_4

Ce chlorure n'existe qu'à basse température.

Il se prépare par action du chlore soit sur le soufre, soit sur S_2Cl_2 ou sur SCl_2, à -30^0C et à la pression élevée :

$S_2Cl_2 + 3Cl_2 = 2SCl_4$

$SCl_2 + Cl_2 = SCl_4$

On peut le préparer aussi par action du SO_2 sur $COCl_2$ (phosgène) :

$SO_2 + 2COCl_2 = SCl_4 + 2CO_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

À basse température se présente sous forme de cristaux jaunes-pâles qui fondent à $30,7^0$C. À la température ordinaire il est totalement décomposé en S et SCl_2 et en présence de l'eau hydrolyse :

$SCl_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl$

En libérant du chlore il est un bon agent de chloration :

$SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$

$SCl_4 + Se = SeCl_4 + S$

$SCl_4 + SbCl_5 = SCl_3^+ + SbCl_6^-$

À l'état solide adopte une structure bisphénoïdale.

Composés du soufre avec le brome

Monobromure de soufre, S_2Br_2

C'est la seule combinaison du soufre avec le brome.

On peut l'obtenir à l'état impur en dissolvant du soufre dans le brome et en distillant le produit rouge à basse pression. À l'état pur est obtenu en chauffant du soufre en excès de brome dans un tube scellé et en le distillant à basse pression.

Il se présente comme un liquide rouge, très lourd (ρ = 2,635 g/cm^3), réfringent. Par solidification donne une masse rouge qui fond à -40^0C.

Il est décomposé par l'eau :

$2S_2Br_2 + 2H_2O = SO_2 + 4HBr + 3S$

Il réagit violemment avec le phosphore, potassium, sodium, aluminium en les bromurant.

5.3.5. COMPOSÉS OXYHALOGÉNÉS DU SOUFRE

Le soufre forme avec les halogènes et l'oxygène les dits **oxyhalogénures** qui sont de types suivants :

-halogénures de thionyle, SOX_2 (X= F, Cl, Br) ;

-halogénures de sulfuryle, SO_2X_2 (X= F, Cl) ;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-halogénures de pyrosulfuryle, $S_2O_5X_2$ (X= F, Cl) ;

-halogénures de trisulfuryle, $S_3O_8X_2$ (X= F, Cl) ;

-acides halogénosulfoniques, XSO_3H (X= F,Cl).

Halogénures de thionyle, SOX_2

Difluorure de thionyle, SOF_2

Ce fluorure a été préparé en chauffant en tube scellé à 100^0C un mélange de trifluorure d'arsenic et de chlorure de thionyle :

$2AsF_3 + 3SOCl_2 = 3SOF_2 + 2AsCl_3$

En agissant sur le thiosulfate de sodium avec le fluor on peut obtenir aussi SOF_2 :

$6F_2 + 2Na_2S_2O_3 = 4NaF + 2SO_2F_2 + 2SOF_2$

Il se présente sous forme d'un gaz incolore, fumant à l'air.

Sa structure est une pyramide triangulaire, aplatie, l'angle OSF étant de $106,6^0$ et FSF de $92,7^0$.

Par hydrolyse donne :

$SOF_2 + H_2O = SO_2 + 2HF$

À 400^0C il attaque le verre en se transformant en dioxyde de soufre :

$SiO_2 + 2SOF_2 = SiF_4 + 2SO_2$

Il forme des composés d'addition avec l'ammoniac de type: $2SOF_2 \cdot 5NH_3$; $2SOF_2 \cdot 7NH_3$.

Dichlorure de thionyle, $SOCl_2$

Ce composé a été préparé par plusieurs méthodes :

-par action du SO_2 sur PCl_5 :

$PCl_5 + SO_2 = SOCl_2 + POCl_3$

-par action du Cl_2O sur le soufre à -12^0C :

$Cl_2O + S = SOCl_2$

-action du phosgène sur dioxyde de soufre:

$COCl_2 + SO_2 = SOCl_2 + CO_2$

-action du SO_3 sur SCl_2 :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2$

-dans l'industrie, en passant le mélange des éléments constituant le composé, sur le carbone actif à 180-200^{0}C :

$2S + O_2 + Cl_2 = 2SOCl_2$

-une autre méthode industrielle consiste dans le passage d'un courant de SO_2 et de Cl_2 sur le phosphore :

$2P + 2SO_2 + 5Cl_2 = 2SOCl_2 + 2POCl_3$

$SOCl_2$ est un liquide incolore, irritant, fumant à l'air. La molécule adopte une structure de pyramide triangulaire déformée, le soufre étant hybridé sp^3.

À 150^{0}C il se décompose-en :

$4SOCl_2 \rightarrow 3Cl_2 + 2SO_2 + S_2Cl_2$

Exposé à la lumière, il se décompose d'une autre manière :

$2SOCl_2 \rightarrow SO_2 + 2Cl_2 + S$

Il réagit aisément avec de l'eau est c'est pour cela que $SOCl_2$ est utilisé comme agent de déshydratation :

$SOCl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_3$

C'est un bon agent d'oxydation et de chloration:

Avec les métaux il y a formation des chlorures ou des oxydes suivant la valeur de la chaleur de formation :

$SOCl_2 + 2M = 2MCl + SO$ (M = Ag, Na, Sn, Sb)

$SOCl_2 + M = MO + SCl_2$ (M = Mg, Al)

D'autres métaux tels que: Pb, Cr, Cd, Ni, Ca ne sont attaqués ni à haute température.

Certains oxydes métalliques sont transformés en chlorures et d'autres sont réduits:

$MO + SOCl_2 = MCl_2 + SO_2$ (M = Zn, Mg, Cu, Sb, Bi)

$MO_2 + SOCl_2 = MO + SO_2 + Cl_2$ (M = Mn, Pb)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'action chlorurante se manifeste aussi sur les composés organiques comme les acides carboxyliques, thioacides, acides sulfoniques en les transformant en chlorures acides.

La réaction avec SO_3 est utilisée pour préparer $S_2O_5Cl_2$:

$2SO_3 + SOCl_2 = S_2O_5Cl_2 + SO_2$

Avec l'ammoniac, $SOCl_2$ réagit violemment en formant thionyle-imide :

$3NH_3 + SOCl_2 = SONH + 2NH_4Cl$

$SOCl_2$ est utilisé comme solvant aprotique, à cause de l'autoionisation :

$SOCl_2 \rightleftharpoons SOCl^+ + Cl^-$

Dibromure de thionyle, $SOBr_2$

On le prépare par action de l'acide bromhydrique sec sur le dichlorure de thionyle à 0^0C :

$SOCl_2 + 2HBr = SOBr_2 + 2HCl$

Il se présente sous forme d'un liquide jaune-orange, soluble dans des solvants organiques, instable et hydrolysable :

$4SOBr_2 \rightarrow S_2Br_2 + 2SO_2 + 3Br_2$

$SOBr_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HBr$

Il réagit avec les métaux de la même manière que $SOCl_2$.

Halogénures de sulfuryle, SO_2X_2

Difluorure de sulfuryle, SO_2F_2

Ce composé peut s'obtenir par action directe du fluor sur SO_2 ou par fluoration de SO_2Cl_2 par SbF_3:

$SO_2 + F_2 = SO_2F_2$

$3SO_2Cl_2 + 2SbF_3 = 3SO_2F_2 + 2SbCl_3$

C'est un gaz incolore, liquéfiable à basse température. Il est résistant à l'action de l'eau, mais les solutions alcalines le transforment en sulfate et fluorure :

$SO_2F_2 + 4NaOH = 2NaF + Na_2SO_4 + 2H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dichlorure de sulfuryle, SO_2Cl_2

Ce composé se prépare par les méthodes suivantes :

-Le pentachlorure de phosphore réagit avec l'acide sulfurique en formant tout d'abord l'acide chlorosulfonique et après, le chlorure de sulfuryle :

$H_2SO_4 + PCl_5 = HOSO_2Cl + POCl_3 + HCl$

$HOSO_2Cl + PCl_5 = SO_2Cl_2 + POCl_3 + HCl$

-Le dioxyde de soufre et le chlore à l'état anhydre, à froid (-10^0C) et dans l'obscurité ou en présence du camphre, donne SO_2Cl_2 :

$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$

-en oxydant S_2Cl_2 par un mélange de chlore et oxygène :

$S_2Cl_2 + 2O_2 + Cl_2 = 2SO_2Cl_2$

SO_2Cl_2 est un liquide incolore, fumant à l'air. Il présente une structure tétraédrique déformée. Il est un bon dissolvant pour de divers composés organiques et inorganiques.

Il se décompose totalement en SO_2 et Cl_2 à 400^0C. En présence de l'eau hydrolyse :

$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$

SO_2Cl_2 joue le rôle d'oxydant et aussi de chlorurant :

Il réagit avec l'iode en présence de $AlCl_3$ en formant des chlorures d'iode :

$I_2 + SO_2Cl_2 = 2ICl + SO_2$

$ICl + SO_2Cl_2 = ICl_3 + SO_2$

Le phosphore, l'antimoine et l'arsenic sont transformés en trichlorures :

$3SO_2Cl_2 + 2P = 2PCl_3 + 3SO_2$

$3SO_2Cl_2 + 2As = 2AsCl_3 + 3SO_2$

Il oxyde de même, l'hydrogène sulfuré :

$SO_2Cl_2 + H_2S = 2HCl + S + SO_2$

$SO_2Cl_2 + 2H_2S = S + S_2Cl_2 + 2H_2O$

Un excès d'ammoniac donne avec SO_2Cl_2 plusieurs produits : NH_4Cl, $SO_2(NH_2)_2$, $NH_4N(SO_2NH_2)$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Halogénures de pyrosulfuryle, $S_2O_5X_2$

Difluorure de pyrosulfuryle, $S_2O_5F_2$

En ajoutant goutte à goutte du SbF_5 dissous dans un solvant à SO_3 on obtient un liquide incolore, $S_2O_5F_2$:

$SbF_5 + 2SO_3 = S_2O_5F_2 + SbOF_3$

D'une manière générale ce composé se forme lorsqu'on fait réagir des fluorures des métaux ou des non-métaux avec de l'anhydride sulfurique :

$2SO_3 + PF_5 = POF_3 + S_2O_5F_2$

C'est un liquide incolore, fumant à l'air, miscible aux solvants organiques non-polaires (benzène, tétrachlorure de carbone etc).

L'eau l'hydrolyse lentement :

$S_2O_5F_2 + H_2O = 2HSO_3F$

$HSO_3F + H_2O = HF + H_2SO_4$

En présence du platine il se décompose: $S_2O_5F_2 = SO_3 + SO_2F_2$

C'est un composé très toxique semblable au phosgène.

Dichlorure de pyrosulfuryle, $S_2O_5Cl_2$

-On l'obtient dans toutes les réactions où il se forme dichlorure de sulfuryle qui réagit avec un excès d'anhydride sulfurique :

$SO_2Cl_2 + SO_3 = S_2O_5Cl_2$

-par l'action de l'acide chlorosulfonique ou de l'oléum sur le tétrachlorure de carbone :

$CCl_4 + H_2SO_4 = COCl_2 + HSO_3Cl + HCl$

$CCl_4 + 2HSO_3Cl = COCl_2 + S_2O_5Cl_2 + 2HCl$

-par action de l'anhydride sulfurique sur le monochlorure de soufre, dichlorure de soufre, chlorure de thionyle, pentachlorure de phosphore suivant les réactions :

$5SO_3 + S_2Cl_2 = S_2O_5Cl_2 + 5SO_2$

$3SO_3 + SCl_2 = S_2O_5Cl_2 + 2SO_2$

$2SO_3 + SOCl_2 = S_2O_5Cl_2 + SO_2$

$2SO_3 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le chlorure de pyrosulfuryle se présente comme un liquide incolore, hygroscopique, fumant à l'air.

Il se décompose thermiquement à 400^0C :

$S_2O_5Cl_2 = SO_3 + SO_2Cl_2$

$S_2O_5Cl_2 = SO_3 + SO_2 + Cl_2$

À cause de la dernière manière de décomposition, il joue le rôle d'agent de chloration. Ainsi, le sélénium et le tellure sont transformés en chlorures :

$Se + 2S_2O_5Cl_2 = SeCl_4 + 2SO_3 + 2SO_2$

L'hydrogène sulfuré est oxydé jusqu'au soufre, après à dichlorure de soufre :

$S_2O_5Cl_2 + H_2S = S + 2HCl + SO_2 + SO_3$

$S + S_2O_5Cl_2 = SCl_2 + SO_3 + SO_2$

Il hydrolyse suivant les réactions:

$S_2O_5Cl_2 + H_2O = 2HClO + 2SO_2$

$S_2O_5Cl_2 + 3H_2O = 2HCl + 2H_2SO_4$

Acides halogéno-sulfoniques, XSO_3H

Acide flourosulfonique, HSO_3F

On le prépare par l'action de l'acide fluorhydrique sur le trioxyde de soufre ou sur l'acide sulfurique concentré refroidi à -20^0C :

$HF + SO_3 = HSO_3F$

La réaction entre l'acide sulfurique oléum et la fluorine a lieu dans un récipient en acier, chauffé à 250^0C, lorsqu'on obtient l'acide fluorosulfonique 95-96% :

$H_2SO_4 + CaF_2 = CaSO_4 + 2HF$

$2H_2SO_4 + CaF_2 = Ca(FSO_3)_2 + 2H_2O$

$H_2SO_4 + HF \leftrightharpoons FSO_3H + H_2O$

$SO_3 + HF \leftrightharpoons FSO_3H$

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'acide se présente sous forme d'un liquide huileux, incolore, odeur piquante. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions, mais hydrolyse lentement :

$FSO_3H + H_2O \rightleftharpoons HF + H_2SO_4$

Son point d'ébullition assez élevé ($162,6^0C$) reflète une forte auto-association.

Il est instable, en se décomposant thermique en :

$FSO_3H = SO_3 + HF$

ou en présence du cuivre :

$2FSO_3H = SO_2F_2 + H_2SO_4$

Sa conductibilité spécifique ($1,085 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$ à 25^0C) est attribuée à une auto-ionisation. L'acide est un bon dissolvant pour une série de fluorures.

Il attaque le verre avec dégagement de SiF_4 :

$4FSO_3H + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2SO_4 + 2SO_3$

As_2O_3 est transformé en AsF_3, la réaction étant une méthode pour le préparer :

$12HSO_3F + 5As_2O_3 = 4AsF_3 + 6H_2SO_4 + 3As_2O(SO_4)_2$

Les sels de cet acide sont obtenus par la réaction d'un fluorure et de trioxyde de soufre ou d'un pyrosulfate :

$MF + SO_3 = MSO_3F$

Les fluorosulfonates alcalins sont solubles dans l'alcool, d'où on peut les cristalliser. Dans l'eau ils sont hydrolysés.

Les fluorosulfonates se décomposent thermiquement :

$2MSO_3F \rightarrow M_2SO_4 + SO_2F_2$

$M(SO_3F)_2 \rightarrow MF_2 + 2SO_3$

L'acide fluorosulfonique peut être utilisé pour effectuer l'échange de l'oxygène avec le fluor dans les oxoanions des sels aux états supérieurs d'oxydation :

$CrO_4^{2-} + 2HSO_3F = CrO_2F_2 + 2HSO_4^-$

$ClO_4^- + HSO_3F = ClO_3F + HSO_4^-$

Il est utilisé aussi comme catalyseur en chimie organique et dans les processus électrolytiques pour réaliser des dépôts métalliques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'acide chlorosulfonique, HSO_3Cl

On le prépare par les méthodes suivantes :

-action de l'acide sulfurique sur le pentachlorure de phosphore ;

$H_2SO_4 + PCl_5 = HSO_3Cl + POCl_3 + HCl$

Dans cette réaction il se forme aussi dichlorure de sulfuryle ;

$H_2SO_4 + 2PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$

Les produits formés se séparent par distillation fractionnée.

-dans l'industrie l'acide est préparé en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique anhydre dans l'oléum et en distillant le produit obtenu ;

$HCl + SO_3 = HSO_3Cl$

L'acide est un liquide incolore, fumant à l'air, irritant. La formation de ces fumées présente un intérêt militaire.

L'eau l'hydrolyse violemment en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique :

$HSO_3Cl + H_2O = HCl + H_2SO_4$

Les agents déshydratants facilitent la transformation en $S_2O_5Cl_2$:

$2HSO_3Cl + P_2O_5 = S_2O_5Cl_2 + 2HPO_3$

L'acide chlorosulfonique joue le rôle d'agent d'oxydation ou de sulfonation :

$HSO_3Cl + H_2S = S + HCl + H_2SO_3$

$HSO_3Cl + CS_2 = SO_2 + HCl + COS + S$

Les hydrocarbures aromatiques peuvent être sulfonés :

$C_6H_6 + HSO_3Cl = C_6H_5SO_3H + HCl$

ou peuvent conduire à un chlorure de l'acide sulfonique :

$C_6H_6 + HSO_3Cl = C_6H_5SO_2Cl + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.4. LE SÉLÉNIUM

Le sélénium a été découvert en 1817 par J.J.Berzelius dans les boues des chambres de plomb de la fabrication de l'acide sulfurique. Son nom dérive du mot grecque « selene » qui signifie la lune, par analogie avec le tellure, qui vient du mot « terre ».

État naturel

Le sélénium se trouve dans des roches et dans des météorites. Il accompagne le soufre volcanique et sédimentaire dans des sulfures et argiles. Certaines plantes (cynodon dactylon, par exemple) absorbent de grandes quantités de sélénium et constituent ainsi des indicateurs de cet élément dans le sol.

La couleur jaune-foncée des feuilles d'une plante de Bohème est due à la présence du sélénium.

À l'état natif il se trouve en Arizone, Utah, Colorado, Bohème etc.

Il y a aussi sous forme de séléniures comme : *naumannite-Ag_2Se, eucarite-$(Ag,Cu)_2Se$, tiemmannit-HgSe, crookerit-$(Ag,Cu,Tl)_2Se$* ou sous forme de sulfo-séléniures: *platynite- $Bi_2Se_3 \cdot PbS$, josseite-$Bi_3Te(S,Se)$ etc.*

Méthodes de préparation

Les sources d'où on peut extraire le sélénium sont :

-des boues des chambres de plomb où il se trouve à côté du soufre ;

-des boues anodiques de raffinage électrolytique du cuivre ;

-des boues résultées de l'industrie d'extraction de l'or et de l'argent par le processus avec cyanure de potassium.

En effet, au cours du grillage des pyrites, toujours sélénifères, le dioxyde de sélénium formé se volatilise et il est entraîné dans les chambres de plomb par le courant gazeux. Mais, à la différence de dioxyde de soufre, il n'est pas oxydé à trioxyde de sélénium ; au contraire, il est réduit par le dioxyde de soufre au sélénium élémentaire et

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se dépose dans les boues. Celles-là sont traitées, après, avec des oxydants tels que : l'eau royale, mélange sulfonitrique, chlorate de potassium ou un mélange de nitrate et carbonate de potassium. L'acide sélénieux ou sélénique sont réduits, à nouveau, par le dioxyde de soufre.

On peut traiter la boue par une solution de cyanure de potassium qu'on la décompose par l'acide chlorhydrique :

$KCN + Se = KSeCN$

$KSeCN + HCl = Se + KCl + HCN$

Par voie sèche, les boues des chambres de plomb sont traitées par le chlore et le sélénium est transformé en chlorure. Avec l'oxygène et le dioxyde de manganèse, il passe en SeO_2 et en solution aqueuse, en acide sélénieux.

Aujourd'hui cette source de sélénium a perdu de son importance au profit des boues d'affinage électrolytique du cuivre. Dans cette opération, le sélénium provenant des minerais sulfurés et présent dans le cuivre, se dépose dans les boues, en même temps que le tellure et les métaux précieux.

Quelle que soit la matière première utilisée, les opérations sont les suivantes :

-oxydation du sélénium à l'acide sélénieux ou aux sélénites alcalins ;

-réduction par le dioxyde de soufre ou par un sulfite alcalin aussi que par voie électrolytique à l'état élémentaire.

Le sélénium industriel contient comme impuretés le tellure, le soufre et de divers métaux.

Un des procédés utilisés pour le purifier comporte quatre étapes :

-la distillation du sélénium à la pression atmosphérique ;

-oxydation à l'état de dioxyde de sélénium ;

-purification du dioxyde de sélénium par sublimation ;

-séparation par réduction avec de l'ammoniac.

$3SeO_2 + 4NH_3 = 3Se + 2N_2 + 6H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'obtention du sélénium ultra-pur implique la formation de l'hydrogène sélénié à partir de sélénium fondu (650^0C) et de l'hydrogène, suivi par sa décomposition dans un tube en quartz, à 1000^0C

Propriétés physiques

Comme le soufre, le sélénium possède plusieurs variétés allotropiques, mais la stabilité relative de ces variétés montre bien l'accentuation du caractère métallique de cet élément.

On connaît, en effet, les formes suivantes :

-plusieurs variétés du **sélénium amorphe** correspondant au soufre mou.

En refroidissant rapidement le sélénium liquide, on obtient une variété vitreuse presque noire, opaque, de densité 4,28 g/cm^3 qui ne diffère que par l'état de division de la **poudre rouge** résultée par réduction du dioxyde de sélénium. Cette variété rouge est formée par des molécules Se_8 sous forme de cycles non-planaires avec les distances Se-Se de 2,34 Å et les angles SeSeSe de 105^0.

En opérant la réduction chimique de SeO_2 par des oses, hydrazine, dioxyde de soufre, on peut obtenir, en solution très diluée**, le sélénium sous forme colloïdale.**

La forme amorphe est métastable, mais, à la différence du soufre mou, elle se conserve pratiquement indéfiniment à la température ordinaire. Elle est très soluble dans le sulfure de carbone et se transforme partiellement à partir de 600^0C, en sélénium métallique.

-**deux variétés non-métalliques**, en prismes monocliniques rouges, obtenues par évaporation plus au moins rapide à la température ordinaire d'une solution de sélénium amorphe dans le sulfure de carbone. Ces deux formes dites α et β se transforment irréversiblement, par chauffage, en une troisième variété, stable à toute température, le sélénium métallique.

-**une variété métallique,** grise, hexagonale, obtenue par chauffage de n'importe quelle autre variété vers 200^0C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut l'obtenir directement par dissociation de l'hydrogène sélénié et des séléniures ou par condensation de la vapeur de sélénium. Il est insoluble dans le sulfure de carbone. Sa densité est 4,8g/cm^3 et son point de fusion est 220^{0}C. Cette forme se trouve aussi dans la nature.

Le sélénium métallique se transforme dans un liquide rouge-brun qui bout à 688^{0}C en donnant de la vapeur dont les molécules, d'abord condensées, peut-être Se_8, deviennent diatomiques au-dessus de 900^{0}C.

Le sélénium métallique présente une photoconductivité remarquable (augmentation énorme de la conductivité électrique par exposition à la lumière) et un pouvoir photoélectrique (émission d'électrons sous l'influence de la lumière). À cause de ces propriétés, le sélénium métallique est utilisé pour construire des cellules photoélectriques. Une quantité notable de sélénium colloïdal est utilisée pour colorer en rouge les verres et les émaux ou pour obtenir des pigments rouges.

Propriétés chimiques

- Les degrés d'oxydation du sélénium sont les mêmes que pour le soufre, c'est-à-dire : -II; +II, +IV et +VI. Mais le degré supérieur devient moins stable, tandis que le degré IV se stabilise et devient moins réducteur que celui du soufre. Les composés du soufre et du sélénium présentent quand-même une grande analogie. À l'état solide, ils sont parfois partiellement miscibles.

- Le sélénium se combine avec l'hydrogène atomique plus vite qu'avec l'hydrogène moléculaire en formant l'hydrogène sélénié.

- Le phosphore réagit à l'état fondu en donnant les séléniures suivants : P_4Se, P_2Se, P_2Se_3, P_2Se_5 et P_4Se_3.

- Avec la plupart de métaux, le plus souvent à haute température, il forme des séléniures, même avec l'or.

Avec les éléments plus électronégatifs, le sélénium joue le rôle de réducteur :

- Avec les halogènes il forme de divers composés halogénés suivant les conditions :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Se + 3F_2 = SeF_6$ (à basse température)

$Se + 2F_2 = SeF_4$ (à haute température)

$2Se + Cl_2 = Se_2Cl_2$ ou $SeCl_4$

- Le sélénium fortement chauffé s'enflamme dans l'air, en formant le dioxyde de sélénium, tandis que l'ozone humide l'oxyde jusqu'à l'acide sélénique :

$Se + 3O_3 + H_2O = H_2SeO_4 + 3O_2$

Le rôle de réducteur se voit aussi vis-à-vis des autres composés (H_2O, H_2O_2, HNO_3 etc):

$Se + 2H_2O = SeO_2 + 2H_2$

L'eau oxygénée et l'acide nitrique le transforment en acide sélénieux :

$Se + 2H_2O_2 = H_2SeO_3 + H_2O$

$3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO$

L'acide sulfurique l'oxyde à $SeSO_3$:

$Se + H_2SO_4 \rightleftharpoons SeSO_3 + H_2O$

- Avec le soufre et le tellure il se forme des cristaux mixtes.
- Le sélénium est attaqué par l'hydroxyde de sodium :

$3Se + 6NaOH = 2Na_2Se + Na_2SeO_3 + 3H_2O$

5.4.1. SÉLÉNIURE D'HYDROGÈNE (HYDROGÈNE SÉLÉNIÉ)

Le séléniure d'hydrogène se forme en petites quantités par synthèse directe à 400^0C. Mais la réaction est endothermique est réversible :

$H_2 + Se \rightleftharpoons H_2Se \qquad \Delta H = -18,5$ Kcal/mol

-L'action de l'acide iodhydrique sur le sélénium ou l'hydrogénation du séléniure d'argent, donne aussi de l'hydrogène sélénié :

$Se + 2HI = H_2Se + I_2$

$H_2 + Ag_2Se = H_2Se + 2Ag$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-L'hydrolyse des séléniures métalliques ou non-métalliques a comme produit l'hydrogène sélénié :

$P_2Se_3 + 6H_2O = 3H_2Se + 2H_3PO_3$

-On peut l'obtenir en réduisant le dioxyde de sélénium par l'hydrogène naissant, mais la seule méthode de préparation pratique consiste en à décomposer un séléniure métallique par l'acide chlorhydrique dilué :

$SeO_2 + 3Zn + 6HCl = H_2Se + 3ZnCl_2 + 2H_2O$

$Al_2Se_3 + 6HCl = 3H_2Se + 2AlCl_3$

$FeSe + 2HCl = FeCl_2 + H_2Se$

Propriétés physiques

L'hydrogène sélénié est un gaz incolore, fortement toxique. Il peut être liquéfié ou solidifié par abaissement de la température. Le solide a le point de fusion $-65,7^0C$ et le point d'ébullition $-41,5^0C$. Il cristallise dans un réseau type CaF_2. L'angle de la liaison de 91^0 démontre que les orbitales du sélénium ne sont pas hybridées. Il est très instable ; un léger échauffement le décompose avec dépôt du sélénium élémentaire, le plus souvent sous forme rouge.

L'hydrogène sélénié est très soluble dans l'eau (à 760 mm Hg et à 15^0C, un litre d'eau en dissout 2154 ml) ; la solubilité diminue avec la température.

Propriétés chimiques

L'hydrogène sélénié étant instable il est plus réducteur que l'hydrogène sulfuré.

La solution aqueuse présente des propriétés acides plus fortes que celle de l'hydrogène sulfuré :

$H_2Se \rightleftharpoons H^+ + HSe^-$ $\quad K_1 = 1,30.10^{-4}$ (25^0C)

$HSe^- \rightleftharpoons H^+ + Se^{2-}$ $\quad K_2 = 10^{-15}$

Ainsi, l'acide nitrique, les halogènes, l'air, même le soufre l'oxydent en déposant du sélénium :

$H_2Se + 1/2O_2 = Se + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$H_2Se + I_2 \rightleftharpoons 2HI + Se$

$3H_2Se + 2HNO_3 = 3Se + 2NO + 4H_2O$

$H_2Se + S = H_2S + Se$

On connaît deux séries de sels : séléniures neutres M^I_2Se et hydrogénoséléniures M^IHSe. On les obtient sous forme de précipités, en traitant une solution de sel métallique par un courant ou une solution d'hydrogène sélénié. Les séléniures neutres peuvent être obtenus par action directe des éléments à l'état fondu.

Les séléniures alcalins sont incolores et très solubles dans l'eau. Ils sont décomposés par l'air en déposant le sélénium rouge ; l'oxygène pur les transforme en sélénites. Ceux des métaux lourds sont plus colorés que les sulfures et insolubles dans l'eau.

5.4.2. COMPOSÉS HALOGÉNÉS DU SÉLÉNIUM

Comme ceux de soufre, les halogénures de sélénium appartiennent aux types suivants: Se_2X_2, SeX_4 et SeX_6. On connaît aussi des oxyhalogénures du type $SeOX_2$, ainsi que des halogénures mixtes.

Dans le tableau 24 sont présentés quelques propriétés physiques des halogénures de sélénium.

Tableau 24. Halogénures de sélénium

TYPE	COMBINAISON	ÉTAT D'AGRÉGATION	POINT D'ÉBULLITION (^{0}C)	POINT DE FUSION (^{0}C)
SeX_6	SeF_6	Gaz incolore	-34,5	-39
SeX_4	SeF_4	Liquide incolore	100	-13,5
	$SeCl_4$	Solide jaunâtre	sublime avec décomp	≈ 300
	$SeBr_4$	Solide rouge-orange	-	≈ 75décomp
Se_2X_2	Se_2Cl_2	Liquide brun-rouge	130 avec décomp.	-85
	Se_2Br_2	Liquide rouge foncé	230 avec décomp.	-46

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Hexafluorure de sélénium, SeF_6

C'est le seul halogénure de sélénium de cette formule qu'on puisse obtenir à partir des éléments. En conditions normales c'est un gaz qui se liquéfie à $-34,5^0C$. Il est stable à l'air, mais dans l'eau hydrolyse lentement, ce que le différencie de SF_6 :

$SeF_6 + 4H_2O = H_2SeO_4 + 6HF$

Il agit comme agent de fluoration et d'oxydation. Ainsi, avec les métaux il se forme un fluorure et un séléniure :

$4Mg + SeF_6 = 3MgF_2 + MgSe$

Avec les halogénures alcalins il réagit à diverses températures suivant les réactions :

$SeF_6 + 6KCl = 6KF + SeCl_4 + Cl_2$

$2SeF_6 + 12KBr = 12KF + Se_2Br_2 + 5Br_2$

$SeF_6 + 6KI = 6KF + Se + 3I_2$

Il oxyde l'ammoniac jusqu'à l'azote:

$SeF_6 + 2NH_3 = Se + 6HF + N_2$

Tétrafluorure de sélénium, SeF_4

On peut l'obtenir soit par action d'un courant de fluor et d'azote sur le sélénium sec à 200^0C, en vide, soit à partir de $SeCl_4$ et AgF chauffés dans un vase de platine à $50\text{-}60^0C$:

$SeCl_4 + 4AgF = 4AgCl + SeF_4$

Il se présente comme un liquide incolore, fumant à l'air, toxique. Il est miscible avec l'alcool, l'éther, l'acide sulfurique. Le brome, l'iode, le soufre sont dissous dans SF_4.

Par hydrolyse il est transformé violemment en SeO_2 :

$SeF_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HF$

Il attaque le phosphore, l'arsenic, le silicium, l'antimoine, le bismuth avec formation du sélénium élémentaire :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$5SeF_4 + 4P = 4PF_5 + 5Se$

$SeF_4 + Si = Se + SiF_4$

En solution éthérée il réagit sur les hydrures de soufre ou de sélénium :

$SeF_4 + 2H_2S = 4HF + Se + 2S$

$SeF_4 + 2H_2Se = 4HF + 3Se$

On peut le doser par une solution éthérée de $BiBr_3$ lorsqu'il se forme un précipité blanc de BiF_3 :

$4BiBr_3 + 3SeF_4 = 4BiF_3 + 3SeBr_4$

Tétrachlorure de sélénium, $SeCl_4$

Ce composé est obtenu par les méthodes suivantes :

-synthèse directe à partir des éléments secs ;

-par action du chlorure de thionyle sur le sélénium :

$2SOCl_2 + Se = SeCl_4 + SO_2 + S$

-par action du chlorure de sulfuryle sur le sélénium :

$2SO_2Cl_2 + Se = SeCl_4 + 2SO_2$

-par action du chlore sur diséléniure de carbone :

$CSe_2 + 6Cl_2 = 2SeCl_4 + CCl_4$

Il se présente sous forme d'un solide jaune-pâle qui sublime à 196^0C. À l'état de vapeur il est totalement dissocié :

$SeCl_4 = SeCl_2 + Cl_2$

$SeCl_4$ est soluble dans le soufre fondu, dans l'hydrogène sulfuré liquide et dans l'oxychlorure de phosphore.

L'eau l'hydrolyse jusqu'à l'acide sélénieux :

$SeCl_4 + H_2O = SeOCl_2 + 2HCl$

$SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl$

Il joue le rôle d'oxydant et d'agent de chloration :

$2SeCl_4 + 6S = 3S_2Cl_2 + Se_2Cl_2$

$2SeCl_4 + 6Se = 4Se_2Cl_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$SeCl_4 + SeO_2 = 2SeOCl_2$

Dichlorure de disélénium, Se_2Cl_2

On l'obtient sous forme d'un liquide huileux, jaune-brun, par action du chlore liquide à -70^0C sur le sélénium gris et en chauffant lentement jusqu'à 120^0C.

On le prépare aussi par les réactions suivantes :

$4PCl_5 + 2SeO_2 = Se_2Cl_2 + 4POCl_3 + 3Cl_2$

$2PCl_5 + 2SeOCl_2 = Se_2Cl_2 + 2POCl_3 + Cl_2$

$3Se + SeO_2 + 4HCl = 2Se_2Cl_2 + 2H_2O$

Il bout à 127^0C avec décomposition. Il se dissout en benzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone et acide sulfurique concentré.

Il se décompose au point d'ébullition en :

$2Se_2Cl_2 = SeCl_4 + 3Se$

Avec l'eau dismute :

$2Se_2Cl_2 + 2H_2O = SeO_2 + 3Se + 4HCl$

L'ozone l'oxyde jusqu'à $SeCl_4$:

$2Se_2Cl_2 + 6O_3 = SeCl_4 + 3SeO_2 + 6O_2$

Tétrabromure de sélénium, $SeBr_4$

On l'obtient toujours par synthèse directe, par action du brome sur le Se_2Br_2 or de l'acide bromhydrique sur le dioxyde de sélénium :

$Se_2Br_2 + 3Br_2 = 2SeBr_4$

$SeO_2 + 4HBr = SeBr_4 + 2H_2O$

On l'extrait du milieu de réaction par un solvant organique (éther, ester, hydrocarbures).

À la température ordinaire il est un solide cristallin rouge-orange à odeur désagréable qui se décompose à 70^0C en sélénium et dibromure de sélénium.

Par hydrolyse donne l'acide sélénieux :

$SeBr_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HBr$

$SeBr_4$ réagit avec l'acide bromhydrique en formant l'acide hexabromsélénique:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$SeBr_4 + 2HBr = H_2[SeBr_6]$

Dibromure de disélénium, Se_2Br_2

Ce bromure a été préparé soit par synthèse directe, soit par action du brome sur une solution glacée de dioxyde de sélénium :

$2SeO_2 + Br_2 = Se_2Br_2 + O_2$

Se_2Br_2 est un liquide rouge sang avec une odeur irritante. Il dismute par chauffage :

$2Se_2Br_2 = SeBr_4 + 3Se$

Par hydrolyse il y a aussi une dismutation, de même avec l'hydroxyde de sodium :

$2Se_2Br_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 3Se + 4HBr$

$2Se_2Br_2 + 5NaOH = NaHSeO_3 + 3Se + 4NaBr + 2H_2O$

5.4.3. OXYHALOGÉNURES DE SÉLÉNIUM

Le tableau 25 contient les types d'oxyhalogénures de sélénium et quelques constantes physiques.

Tableau 25. Oxyhalogénures de sélénium

Composé	Point de fusion (^{0}C)	Point d'ébullition (^{0}C)	Densité(g/cm^3)
$SeOF_2$	15	126	2,80
$SeOCl_2$	10,9	177	2,42
$SeOBr_2$	41,7	Décomposition	3,38
SeO_2F_2	-99,5	-8,4	3,05
$Se_2O_2F_{10}$	-62,8	76,3	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Oxydifluorure de sélénium, $SeOF_2$

On le prépare par distillation d'un mélange d'oxychlorure de sélénium et fluorure d'argent ou d'un mélange d'acide fluorhydrique et dioxyde de sélénium :

$SeOCl_2 + AgF = SeOF_2 + AgCl$

$SeO_2 + 2HF = SeOF_2 + H_2O$

$SeOF_2$ se présente comme un liquide incolore, fumant à l'air, odeur d'ozone. Il est décomposé par l'eau :

$SeOF_2 + 2H_2O = 2HF + H_2SeO_3$

Il dissout le soufre avec une coloration brune et le sélénium, avec une coloration verte.

Le verre est attaqué par $SeOF_2$. Le phosphore s'enflamme en présence du $SeOF_2$:

$2SeOF_2 + SiO_2 = 2SeO_2 + SiF_4$

$5SeOF_2 + 2P = 5SeF_2 + P_2O_5$

Dioxydifluorure de sélénium, SeO_2F_2

Il est obtenu par action de l'acide fluorosulfonique sur le sélénate de baryum sec à 50^0C :

$2HSO_3F + BaSeO_4 = SeO_2F_2 + BaSO_4 + H_2SO_4$

SeO_2F_2 se présente sous forme d'un gaz incolore qui se liquéfie à $-8,4^0C$ et se solidifie à $-99,5^0C$.

Avec de l'eau il se forme l'acide fluorosélénique or l'acide sélénique:

$SeO_2F_2 + H_2O = HSeO_3F + HF$

$HSeO_3F + H_2O = H_2SeO_4 + HF$

Il présente des propriétés oxydantes:

$SeO_2F_2 + 2NH_3 = N_2 + Se + 2HF + 2H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Oxydichlorure de sélénium, $SeOCl_2$

Il est obtenu par action de l'air humide sur tétrachlorure de sélénium :

$SeCl_4 + O_2 = SeOCl_2 + Cl_2O$

En tube fermé à 200^0C il se réalise la réaction :

$SeO_2 + SeCl_4 = 2SeOCl_2$

C'est un liquide incolore qui fume à l'air. Sa constante diélectrique est 49,2 à 20^0C ce qui le fait un bon solvant pour une série de chlorures ($AsCl_3$, $SbCl_3$, $FeCl_3$). Certains sels, tels que $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ se comportent comme des acides Lewis, d'autres ($ZrCl_4$) comme amphotères. À cause de sa faible conductibilité on peut accepter une autoionisation : $[SeOCl \cdot SeOCl_2]^+SeOCl_3^-$.

Par distillation, il peut se décomposer de plusieurs manières :

$2SeOCl_2 \rightleftharpoons SeO_2 + SeCl_4$

$2SeCl_4 \rightleftharpoons Se_2Cl_2 + 3Cl_2$

$2Se_2Cl_2 \rightleftharpoons SeCl_4 + 3Se$

$4SeOCl_2 \rightleftharpoons Se_2Cl_2 + 2SeO_2 + 3Cl_2$

Avec l'eau il se forme l'acide sélénieux et l'acide chlorhydrique :

$SeOCl_2 + 2H_2O = H_2SeO_3 + 2HCl$

Les métaux le décomposent:

$4SeOCl_2 + 3Cu = 3CuCl_2 + 2SeO_2 + Se_2Cl_2$

$CuCl_2 + 2SeO_2 = CuSeO_3 + SeOCl_2$

Les oxydes métalliques sont transformés par $SeOCl_2$ en chlorures:

$CuO + SeOCl_2 = CuCl_2 + SeO_2$

$PbO_2 + 2SeOCl_2 = PbCl_4 + 2SeO_2$

Il joue le rôle d'oxydant vis-à-vis de l'ammoniac, des sulfures (As_2S_3, CdS, FeS, Sb_2S_3 etc) :

$6SeOCl_2 + 16NH_3 = 3SeO_2 + 2N_2 + 3Se + 12NH_4Cl$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Oxydibromure de sélénium, $SeOBr_2$

Par distillation du $SeOCl_2$ en présence du NaBr on obtient $SeOBr_2$, un solide orange, soluble dans CS_2, benzène, xylène, acide sulfurique. Il peut-être obtenu aussi si on fond un mélange de SeO_2 et $SeBr_4$:

$SeOCl_2 + 2NaBr = SeOBr_2 + 2NaCl$

$SeO_2 + SeBr_4 = 2SeOBr_2$

$SeOBr_2$ attaque le soufre, le sélénium, le phosphore :

$2SeOBr_2 + S = 2SeBr_2 + SO_2$

Par chauffage se décompose :

$2SeOBr_2 = SeO_2 + SeBr_4$

Il hydrolyse avec formation de l'acide sélénieux et de l'acide bromhydrique :

$SeOBr_2 + 2H_2O = H_2SeO_3 + 2HBr$

5.4.4. COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SÉLÉNIUM

On connaît plusieurs oxydes et oxyacides de sélénium. Ceux qui ont été obtenus purs sont : SeO_2, Se_2O_5, SeO_3 et les acides H_2SeO_3 et H_2SeO_4.

Dioxyde de sélénium, SeO_2

Il se trouve dans la nature sous le nom de sélénolite. Il peut-être obtenu par « la combustion » du sélénium dans l'oxygène ou par distillation de l'acide sélénieux.

Il se présente sous forme d'une masse blanche cristalline ou sous forme d'aiguilles translucides. Il sublime à 315^0C et fond à 340^0C en tube fermé. Le dioxyde de sélénium liquide est coloré en jaune et la vapeur, en vert. À l'état solide est polymérisé sous forme de chaînes infinies et à l'état gazeux il n'y a que de molécules singulières. Il est très soluble dans l'eau en formant l'acide sélénieux :

$SeO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SeO_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cette réaction est réversible, l'acide pouvant être décomposé thermique pour reformer SeO_2.

Par différence à SO_2 qui est plus réducteur qu'oxydant, SeO_2 présente des propriétés oxydantes. Ainsi, il oxyde les non-métaux (B, P, S, Si), les composés hydrogénés (NH_3, PH_3, N_2H_4, H_2S, HI, NH_2OH), SO_2 etc, en se réduisant à l'état élémentaire :

$5SeO_2 + 4P = 5Se + 2P_2O_5$

$SeO_2 + 2H_2S = Se + 2S + 2H_2O$

$SeO_2 + 2SO_2 + 4HCl = Se + 2SO_2Cl_2 + 2H_2O$

Il réagit avec les halogénures ou les oxychlorures des non-métaux :

$SeO_2 + 2BrF_3 = O_2 + SeF_6 + Br_2$

$SeO_2 + 2PCl_3 = Se + 2POCl_3$

$SeO_2 + 2SeOCl_2 = SeCl_4 + 2O_2 + 2Se$

SeO_2 se combine avec les oxydes métalliques en formant des sélénites :

$SeO_2 + CuO = CuSeO_3$

L'anhydride sélénieux joue aussi le rôle de réducteur en présence des oxydants tels que H_2O_2, HNO_3 :

$SeO_2 + H_2O_2 = H_2SeO_4$

$3SeO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SeO_4 + 2NO$

Le dioxyde de sélénium peut-être dosé en utilisant son caractère oxydant vis-à-vis de l'iodure de potassium or de chlorure de titane(III) :

$SeO_2 + 4KI + 4HCl = Se + 2I_2 + 4KCl + 2H_2O$

$SeO_2 + 4HCl + 4TiCl_3 = Se + 4TiCl_4 + 2H_2O$

Trioxyde de sélénium, SeO_3

Cet oxyde a été préparé par action d'un champ électrique de haute fréquence sur un mélange d'oxygène et de sélénium à basse pression (15-20 mm Hg), par oxydation du SeO_2 par l'eau oxygénée 40% ou par distillation à l'abri de l'humidité d'un mélange de K_2SeO_4 et SO_3 :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$K_2SeO_3 + SO_3 = SeO_3 + SO_2 + K_2O$.

C'est un composé solide, blanc, hygroscopique qui dissocie à 250^0C.

Il présente des propriétés oxydantes vis-à-vis du soufre, des hydracides, des sels de fer(II) etc :

$SeO_3 + 6HCl = Se + 3Cl_2 + 3H_2O$

$SeO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = Se + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

Oxyacides du sélénium

On connaît l'acide sélénieux, H_2SeO_3, l'acide sélénique, H_2SeO_4 et l'acide peroxosélénique, $H_2Se_2O_8$. Les combinaisons du sélénium(IV) sont plus stables que celles du soufre(IV), tandis que celles du soufre (VI) sont les plus stables. Cela signifie que l'acide sélénique est plus oxydant que l'acide sulfurique et l'acide sélénieux est un réducteur moins fort que l'acide sulfureux.

Acide sélénieux, H_2SeO_3

L'acide sélénieux peut-être préparé par évaporation d'une solution sulfurique de dioxyde de sélénium ou en oxydant le sélénium gris avec l'iode :

$Se + 2I_2 + 3H_2O \rightleftharpoons H_2SeO_3 + 4H^+ + 4I^-$

L'acide sélénieux se présente sous forme de prismes hexagonaux liés par liaisons hydrogène.

Par chauffage ou en présence de l'anhydride phosphorique, l'acide est déshydraté:

$H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O$

Il est oxydé par des halogènes, la réaction avec le chlore étant réversible:

$H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons 3H^+ + HSeO_4^- + 2Cl^-$

La même action ont l'ozone, l'eau oxygénée, les permanganates:

$H_2SeO_3 + H_2O_2 = H_2SeO_4 + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En présence des réducteurs tels que l'hydrogène, l'acide iodhydrique, l'hydrogène sulfuré, le dioxyde de soufre, le thiosulfate de sodium etc, il est réduit à l'état élémentaire:

$H_2SeO_3 + 4HI \rightleftharpoons Se + 2I_2 + 3H_2O$

$H_2SeO_3 + 2H_2S = Se + 2S + 3H_2O$

$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se$

L'acide sélénieux substitue les acides nitrique et chlorhydrique de leurs sels mais, en échange, il est déplacé par l'acide sulfurique, l'acide arsénique et l'acide borique.

Les sélénites sont obtenus par neutralisation de l'acide. On connaît les sélénites neutres et hydrogéno-sélénites pour tous les métaux (excepté l'argent).

Certains sélénites se dissolvent dans les sélénites alcalins en formant des combinaisons complexes: $[Hg(SeO_3)_2]^{2-}$, $[Cd(SeO_3)_2]^{2-}$ etc.

Acide sélénique, H_2SeO_4

On peut le libérer soit de ses sels par un acide, soit par oxydation de l'acide sélénieux par voie chimique ou par électrolyse :

$PbSeO_4 + H_2S = H_2SeO_4 + PbS$

$2KMnO_4 + 5H_2SeO_3 + 3H_2SO_4 = 5H_2SeO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$

$H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SeO_4 + 2HCl$

L'acide sélénique se présente comme un solide cristallin. La solution concentrée est un liquide huileux possédant toutes les propriétés de l'acide sulfurique. Il est un acide fort, bibasique, très hygroscopique et dégageant beaucoup de chaleur par dilution.

Il est plus oxydant que l'acide sulfurique et agit comme lui sur les composés organiques, qu'il les détruit, avec dépôt de carbone. Il dissout de nombreux non-métaux, souvent en étant lui-même partiellement réduit à l'état de sélénites.

On peut le distinguer de l'acide sulfurique par le fait qu'en solution concentrée et à l'ébullition, il oxyde l'acide chlorhydrique : $H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.5. LE TELLURE

État naturel

Le tellure se trouve à l'état natif sous forme de cristaux blancs souvent colorés et mélangés à quartz et à pyrite. Il y a aussi des tellurures simples et mixtes et des sulfotellurures tels que : tétradymite Bi_2Te_2S, tellurobismutite Bi_2Te_3, josséite Bi_3TeS, petzite Ag_3AuTe_2, silvanite $(Ag,Au)Te_2$ etc.

Dans l'industrie il se concentre dans les boues du raffinage du cuivre, de l'or, dans les boues des chambres de plomb etc.

Méthodes de préparation

Actuellement on extrait presque tout le tellure des boues d'affinage du cuivre. Le traitement de ces boues est le même que celui pour le sélénium : une oxydation, par exemple, par l'acide sulfurique fumant, transforme le sélénium et le tellure en dioxydes. Mais, tandis que SeO_2 est très soluble, TeO_2 est peu soluble en milieu acide, ce qui en permet la séparation. On le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique concentré et on le réduit par un courant de SO_2 ou par H_2S. Le tellure précipite sous forme d'une poudre grise :

$$Na_2TeO_3 + H_2SO_4 = TeO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$H_2TeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightleftharpoons Te + 2H_2SO_4$$

$$H_2TeO_3 + 2H_2S = Te + 2S + 3H_2O$$

Propriétés physiques

Le tellure précipité puis refondu sous vide, cristallise dans le système hexagonal comme le sélénium, dont il est isomorphe.

Mais on ne connaît pour le tellure que cette forme métallique, blanc d'argent.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sous forme amorphe, le tellure est moins dense, mais il ne s'agit probablement que d'une densité apparente, les deux variétés ne différant que par la finesse des graines. Le tellure fond à 452^0C et bout à 1390^0C. La photoconductivité du tellure est faible à la température ambiante et grande à basse température. Les mesures de résistivité sont sensibles aux impuretés puisque le tellure est un semiconducteur intrinseque à hautes températures.

L'étude aux rayons X a montré que le tellure est formé, à l'état liquide et solide, par des chaînes. À l'état gazeux il n'y a que de molécules diatomiques.

Propriétés chimiques

Le tellure ressemble bien de point de vue chimique au sélénium et au soufre. Mais il présente un caractère plus électropositif qui se manifeste dans le fait que TeO_2 est un oxyde amphotère, H_2Te est plus instable, les halogénures de tellure fondus sont conductibles et il forme des alliages avec d'autres métaux.

À l'état élémentaire il est un réducteur. Il a une grande affinité pour l'oxygène, pour halogènes et pour d'autres non-métaux.

Chauffé dans l'air ou dans l'oxygène, le tellure brûle avec une flamme bleue jusqu'à TeO_2. Avec l'ozone humide donne l'acide tellurique.

$Te + 3O_3 + H_2O = H_2TeO_4 + 3O_2$

L'hydrogène réagit à haute température avec le tellure en formant H_2Te .

Avec les halogènes forme de divers halogénures parmi lesquels il y a TeX_6 (X = F), TeX_4 et TeX_2 (X = F, Cl, Br, I).

Avec le sélénium forme des solutions solides.

Le tellure décompose l'eau à chaud en libérant l'hydrogène :

$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2$

En le dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, la solution se colore en rouge à cause de la formation du sulfotrioxyde de tellure :

$Te + H_2SO_4 = TeSO_3 + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Par dilution de la solution, le composé se décompose avec formation d'un dépôt de tellure, poudre noire.

L'acide nitrique attaque le tellure avec formation d'un nitrate basique ou de dioxyde de tellure :

$3Te + 4HNO_3 = 3TeO_2 + 4NO + 2H_2O$

Il se dissout dans des solutions alcalines en donnant des tellurures et tellurites :

$3Te + 6KOH \xrightarrow{chauffage} 2K_2Te + K_2TeO_3 + 3H_2O$

5.5.1. L'HYDROGÈNE TELLURÉ, H_2Te

Étant un composé endothermique il ne peut pas être obtenu par synthèse directe. On le prépare par réduction cathodique du tellure en solution assez concentrée d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique à -20^0C. Mais il est plus pratique de partir, comme pour H_2Se, d'un tellurure métallique, (Al_2Te_3, obtenu par union directe de l'aluminium et du tellure) et de l'acide chlorhydrique :

$Al_2Te_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2Te$

H_2Te est un gaz incolore à odeur d'hydrogène arsénié. Il se liquéfie aisément à 0^0C dans un liquide incolore. À l'état solide il se présente sous forme de cristaux blancs. Il est soluble dans l'eau, la solution ayant des propriétés acides :

$H_2Te \rightleftharpoons H^+ + HTe^-$ $\quad K_1 = 2{,}27.10^{-3}$

$HTe^- \rightleftharpoons H^+ + Te^{2-}$ $\quad K_2 = 10^{-10}$

H_2Te gazeux ou en solution est un réducteur plus fort que H_2Se. Il est décomposé par l'oxygène en présence de l'humidité :

$H_2Te + 1/2O_2 = H_2O + Te$

Il décolore les solutions de brome et de chlore, réduit SO_2, H_2O_2, HNO_3, les sels de fer(III) :

$H_2Te + Cl_2 = Te + 2HCl$

$2H_2Te + SO_2 = Te + S + 2H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$3H_2Te + 2HNO_3 = 3Te + 2NO + 4H_2O$

En solution, il est un acide plus fort que les composés analogues du sélénium et du soufre. Il donne avec certains sels métalliques (de Cu, Pb, Bi, Ni, Co, As, Fe, Sn, Sb), des tellurures insolubles, neutres. Ceux des métaux alcalins sont solubles et incolores.

5.5.2. COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU TELLURE

Monoxyde de tellure, TeO

Son existence est parfois contestée. Il paraît qu'il est obtenu en chauffant $TeSO_3$ à 180^0C, en vide. Il se présente comme une masse noire, spongieuse. Par étude aux rayons X on a montré qu'il n'existe pas à l'état solide, au moins à l'état gazeux, comme produit de décomposition du TeO_2 :

$$2TeO_2 \xrightarrow{1000^0C} 2TeO + O_2$$

Dioxyde de tellure, TeO_2

C'est l'oxyde le plus stable du tellure. Il se trouve dans la nature sous le nom de tellurite. Il prend naissance par oxydation du tellure avec l'acide nitrique concentré.

TeO_2 est une poudre blanche, jaune à chaud, qui fond à 733^0C en formant un liquide rouge foncé. Il présente un caractère amphotère :

$TeO_2 + 6HCl = H_2TeCl_6 + 2H_2O$

$TeO_2 + 2HCl = TeOCl_2 \cdot H_2O$

$TeO_2 + 2NaOH = Na_2TeO_3 + H_2O$

TeO_2 joue le rôle d'oxydant vis-à-vis de l'hydrogène, du carbone, des métaux, de dioxyde de soufre, de chlorure d'étain(II) en se réduisant au tellure élémentaire.

$TeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = Te + 2H_2SO_4$

$TeO_2 + 2SnCl_2 + 4HCl = Te + 2SnCl_4 + 2H_2O$

Vis-à-vis des oxydants tels que $KClO_3$, $KMnO_4$, H_2O_2 il devient réducteur en s'oxydant à l'état d'acide tellurique :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$5TeO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 2H_2O = 5H_2TeO_4 + 2Mn(NO_3)_2 + 2KNO_3$

$TeO_2 + H_2O_2 + 2KOH = K_2TeO_4 + 2H_2O$

Acide tellureux, H_2TeO_3

L'acide n'existe pas à l'état pur. Il paraît qu'il se forme comme un précipité volumineux, blanc, si on traite une solution de tellurite de sodium par l'acide nitrique ou par hydrolyse de $TeCl_4$. Il se déshydrate aisément par chauffage :

$H_2TeO_3 = TeO_2 + H_2O$

C'est un acide faible, bibasique. Il joue le rôle d'oxydant vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré, de sulfites, d'arsénites, de métaux etc, en se réduisant au tellure.

Les tellurites sont obtenus en traitant le dioxyde de tellure par un hydroxyde alcalin ou par double échange : $TeO_2 + 2NaOH = Na_2TeO_3 + H_2O$

Ils sont oxydés aux tellurates par l'air, l'acide nitrique, l'eau oxygénée.

$3Na_2TeO_3 + 2HNO_3 = 3Na_2TeO_4 + 2NO + H_2O$

$Na_2TeO_3 + H_2O_2 = Na_2TeO_4 + H_2O$

Trioxyde de tellure, TeO_3

Cet oxyde est préparé par déshydratation de l'acide orthotellurique, H_6TeO_6 à une température pas trop élevée (environ 300^0C) pour empêcher la décomposition de l'anhydride tellurique. Il se présente comme un solide jaune-orange pratiquement insoluble dans l'eau. TeO_3 est un oxydant vis-à-vis de soufre, sélénium, phosphore et carbone en se transformant en tellure. Avec le zinc, l'aluminium, le manganèse la réaction est violente. Les hydroxydes alcalins dissolvent le trioxyde de tellure en donnant un liquide fortement oxydant qui stabilise le Cu(III) obtenu par voie électrolytique.

Les acides telluriques

L'acide orthotellurique, H_6TeO_6, est obtenu par oxydation du tellure or de l'acide tellureux avec des oxydants très forts, tels que : le chlore, l'eau royale, l'acide

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

chlorique. Par évaporation sous vide et refroidissement, il cristallise sous deux formes : cubique et monoclinique.

$Te + HClO_3 + 3H_2O = H_6TeO_6 + HCl$

$3H_2TeO_3 + 2HNO_3 + 5H_2O = 3Te(OH)_6 + 2NO$

On connaît des sels neutres, Ag_6TeO_6, Hg_3TeO_6, ce qui signifie que c'est un acide hexabasique. Vers 160^0C, l'acide perd de l'eau en formant l'acide poly-métatellurique, $(H_2TeO_4)_n$. À une température plus basse (environ 136^0C) on obtient l'acide allotellurique considéré comme un mélange d'acides méta- et ortho-tellurique.

L'acide orthotellurique est soluble dans l'eau froide et dans des acides (excepté HNO_3). Il présente des propriétés oxydantes plus accentuées que l'acide sélénique. Ainsi, il oxyde les métaux, les non-métaux, les hydracides, l'acide sulfureux, l'hydrazine etc.

$Te(OH)_6 + 2HBr = H_2TeO_3 + Br_2 + 3H_2O$

$Te(OH)_6 + 3H_2SO_3 = Te + 3H_2SO_4 + 3H_2O$

Acide polymétatellurique (allotellurique)

Cet acide peut être obtenu par déshydratation de l'acide orthotellurique aux températures comprises entre 100^0C et 200^0C. La solution reçoit un aspect coloïdal par augmentation des particules. La viscosité de la solution augmente avec la température lorsqu'il se forme une masse solide grise qui a la formule $(H_2TeO_4)_n$, d'où le nom de polymétatellurique.

La tendance à la polymérisation de l'acide métatellurique se manifeste par l'existence de polytellurates de type : $K_2Te_2O_7$, $K_2Te_4O_{13}$ etc.

L'acide tellurique et les tellurates sont des oxydants plus forts que les composés correspondants du sélénium.

En particulier, les sels sont réduits à l'état de tellure par le dioxyde de soufre et à l'état de tellurite par l'acide chlorhydrique bouillant.

$Na_2TeO_4 + 3SO_2 + 2H_2O = Te + Na_2SO_4 + 2H_2SO_4$

$Na_2TeO_4 + 2HCl = Na_2TeO_3 + Cl_2 + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. LE 15^{e} GROUPE

6.1. CARACTÉRISATION GÉNÉRALE DU GROUPE

Le 15^{e} groupe du tableau périodique contient les éléments suivants: **l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine** et **le bismuth.**

Le tableau 26 résume les principales caractéristiques physiques et chimiques des éléments de ce groupe.

Tableau 26. Constantes physiques et chimiques des éléments du 15^{e} groupe

Élément	Azote	Phosphore	Arsenic	Antimoine	Bismuth
Numéro atomique	7	15	33	51	83
Masse atomique	14,007	30,973	74,921	121,75	208,98
Rayon atomique (nm)	0,074	0,110	0,121	0,141	0,152
Densité du solide (variété stable) (g/cm^3)	1,02 (-250 ^{0}C)	2,3	5,7	6,7	9,8
État d'agrégation	Gaz	Solide	Solide	Solide	Solide
Point de fusion (^{0}C)	-210	44,1	Subl. 450	630	271
Point d'ébullition (^{0}C)	-195,8	280	Sublime	1640	1560
Électronégativité	3,0	2,2	2,2	2,1	2,0
Affinité pour électron (kJ/mol)	7	72	78	103,2	91,2
Énergie de première ionisation (kJ/mol)	1402,3	1011,7	947	833,7	703,2
(eV/atome)	14,54	10,55	9,81	8,64	7,28

En analysant les données comprises dans le tableau, on peut faire les observations suivantes :

- La masse spécifique augmente rapidement de l'azote à bismuth; l'azote est le seul élément de ce groupe qui se trouve à l'état gazeux à température ordinaire.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Les points de fusion et d'ébullition augmentent jusqu'à l'antimoine, puis diminuent, le bismuth ayant un point de fusion assez bas. L'arsenic ne fond pas sous pression normale; il sublime à 633 ^{0}C.

- Le caractère non-métallique diminue dans le groupe avec l'augmentation du numéro atomique. Alors que l'azote est un non-métal typique, le phosphore possède déjà une variété métallique, instable. Pour l'arsenic et l'antimoine, au contraire, c'est la variété non-métallique qui est instable. Pour le bismuth, on ne connaît qu'une variété métallique.

- L'azote forme des molécules simples, diatomiques, tandis que les éléments suivants forment des molécules tétraatomiques, P_4, As_4, Sb_4 à basse température, dont l'instabilité augmente en cet ordre. Le bismuth à l'état de vapeur forme des molécules diatomiques. Ce phénomène est valable aussi pour leurs composés. La tendance de se polymériser explique les irrégularités dans la variation des températures de fusion et d'ébullition.

- La configuration électronique extérieure de ces éléments est ns^2np^3. Pour acquérir une configuration stable de gaz rare, ils peuvent fixer trois électrons, en formant l'anion X^{3-}. Ce processus est très difficile à se produire même pour l'azote, qui a une électronégativité grande. Un tel type d'ion n'existera jamais en solution aqueuse. Les ions X^{3-} semblent exister dans les nitrures, phosphures et arséniures des métaux fortement électropositifs, à l'état solide ou fondu. La stabilité de l'état anionique diminue de l'azote vers l'arsenic.

- Les énergies d'ionisation, élevées pour azote et phosphore, décroissent lentement quand le numéro atomique croît. L'écran constitué par les couches profondes permet l'extraction des électrons *p*; c'est ainsi que les ions Sb^{3+} et Bi^{3+} existent en solution et la liaison dans $SbCl_3$ et $BiCl_3$ a un caractère fortement ionique.

- Les affinités électroniques sont plus petites que celles pour les éléments voisins de la même période, à cause de leur configuration électronique ayant la sous-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

couche *p* à moitié pleine. À la différence de la tendance observée pour les éléments des autres groupes principaux, les affinités électroniques pour ces éléments augmentent avec le numéro atomique, excepté le bismuth. Cette croissance peut être expliquée par la diminution de l'énergie nécessaire pour apparier un électron avec l'augmentation du rayon atomique (les orbitales *p* deviennent de plus en plus larges et plus diffuses).

La faible affinité électronique de l'azote est le résultat de l'influence à trois facteurs : (1) on s'attend qu'elle soit plus faible que celle du phosphore, à cause de haute énergie d'appariement de l'azote ; (2) plus faible que les valeurs pour le carbone et l'oxygène à cause de la configuration à moitié pleine de l'azote; (3) les valeurs anormalement petites pour les affinités électroniques des premiers membres des groupes XV-XVII sont dues à leurs grandes densités électroniques, résultat de leur petit volume.

- Dans la plupart des composés, ces éléments forment des liaisons covalentes. Les états de valence habituels sont -III, +III, et +V et ils peuvent être reliés à la configuration électronique extérieure des éléments. L'azote peut aussi présenter les états d'oxydation +I, +II et +IV, le phosphore +I et +IV.

La covalence normale de ces éléments est trois, grâce à la mise en commun de leurs électrons *p*, les composés correspondants ayant une structure pyramidale triangulaire. L'état d'oxydation -III est réalisé dans les composés avec des éléments plus électropositifs, tandis que l'état d'oxydation +III est réalisé avec des éléments plus électronégatifs qu'eux. La stabilité du degré d'oxydation -III diminue et celle du degré d'oxydation +III augmente dans le groupe de haut en bas.

Si on entraîne aussi le couple électronique ns^2, on obtient des composés en état d'oxydation +V, à une structure bipyramidale triangulaire centrée sur l'élément coordinateur M. Mais cette 5ème valence se manifeste assez rarement; elle est empêchée, en particulier, par les dimensions trop faibles de l'atome central ou par les dimensions trop grandes des atomes et des radicaux qui lui sont associés. Il y en a des composés MX_5 (M = P, As, Sb ; X = halogène). L'azote ne possède pas d'orbitales *d* dans sa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

couche électronique et l'excitation d'un électron *s* ne peut créer une nouvelle possibilité de liaison. L'azote peut alors former au maximum quatre liaisons.

Après la réalisation de trois liaisons covalentes, l'élément dispose d'un doublet électronique qui pourra être donné à un accepteur (oxygène, H^+, métaux de transition). L'élément atteint ainsi une coordinance égale à 4. C'est le cas des composés oxygénés (oxyacides) et de l'ion MH_4^+. La stabilité des ions MH_4^+ diminue de l'azote vers le bismuth.

- L'azote forme des liaisons doubles et triples par les orbitales *p* avec lui-même, par exemple dans la molécule N_2 ou dans azo-dérivés, tandis que les autres éléments du groupe ne forment pas de liaisons doubles qu'avec l'oxygène, l'azote et le soufre, en utilisant des orbitales *d* dans des systèmes conjugués. Ce comportement peut s'expliquer par le volume assez grand de ces éléments, ce qui empêche le recouvrement latéral des orbitales *p* pour former des liaisons π stables.

- L'azote forme des molécules diatomiques extrêmement stables, où les deux atomes sont liés par une liaison triple. La stabilité de la molécule diatomique explique la faible réactivité de l'azote (les atomes étant assez actifs).

- Tous les éléments forment des hydrures du type MH_3. Leurs points de fusion et d'ébullition diminuent de l'ammoniac à la phosphine, puis augmentent régulièrement. C'est l'effet de l'association des molécules d'ammoniac par des liaisons hydrogène. La stabilité de ces composés diminuent de l'ammoniac vers l'hydrogène antimonié; l'ammoniac est une combinaison exothermique, les autres hydrures sont des composés endothermiques. Leur basicité diminue dans le même sens; la basicité de l'arsine est tellement faible que l'ion AsH_4^+ n'a été identifié que par spectroscopie. Un ion SbH_4^+ n'existe pas.

- La transition du caractère non-métallique au caractère métallique se manifeste encore dans les propriétés des dérivés trihalogénés. Ainsi, dans la réaction avec l'eau, PCl_3 présente un comportement de chlorure acide:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans le cas du trichlorure d'arsenic, il s'établit un équilibre entre les ions As^{3+} et AsO_3^{3-}, ce qui indique un caractère amphotère de l'hydroxyde, $As(OH)_3$:

$$As^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + 6H^+$$

L'hydrolyse de $SbCl_3$ et $BiCl_3$ s'arrête à un état intermédiaire, avec formation des cations oxygénés, SbO^+ et BiO^+:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$

- Tous les éléments de ce groupe forment des oxydes et un grand nombre d'oxyacides. Les oxydes de l'azote sont tous endothermiques et on les obtient par des réactions indirectes. Les autres éléments forment, par contre, des oxydes exothermiques. La réaction du phosphore avec l'oxygène est l'une des réactions les plus exothermiques connues.

Les oxydes d'azote sont des gaz à température ordinaire (sauf N_2O_5), tandis que ceux des autres éléments sont solides. À l'état gazeux, les oxydes d'azote sont monomères, les autres sont polymères.

Les composés oxyhydrogénés formés par ces éléments à l'état d'oxydation +V ont tous un caractère acide:

$NO_2(OH)$	$PO(OH)_3$	$AsO(OH)_3$	$H[Sb(OH)_6]$	$Bi_2O_5 \cdot H_2O$
Acide nitrique	acide phosphorique	acide arsénique	acide antimonique	acide bismuthique

Le caractère acide diminue avec l'augmentation du numéro atomique. L'acide nitrique est un acide fort, l'acide phosphorique a une force moyenne, les autres sont des acides faibles jusqu'à très faibles.

- Les aspects présentés ci-dessus montrent que l'azote se distingue de tous les autres éléments du groupe; le phosphore et l'arsenic ressemblent entre eux par les formules et les propriétés de leurs composés. L'antimoine et le bismuth sont assez différents des éléments précédents par leur caractère métallique accentué.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2. AZOTE

Le terme "azote" vient du grec *azotikos*, ce qui signifie "absence de vie", par le fait que, contrairement à l'oxygène, l'azote n'entretient pas la vie.

Le nom latin "nitrogenium" provient du grec *nitron gennan*, ce qui signifie "formateur de salpêtre".

L'azote est le constituant principal de l'atmosphère terrestre dont il représente sensiblement les 4/5. Il existe, à l'état élémentaire, dans la plupart des gaz naturels (associé aux sources minérales, aux volcans et aux terrains pétroliers) et dans les gaz de cokerie.

À l'état combiné, l'azote se trouve sous forme de gisements de *nitrate de sodium* (*salpêtre de Chili*) et de *nitrate de potassium* (*salpêtre de l'Inde*) et parfois de sels d'ammonium, produits des émanations volcaniques ou dégradation des protéines animales. Dans l'atmosphère existent aussi des traces de divers *oxydes d'azote* qui se retrouvent dans l'eau de pluie sous forme de nitrites et nitrates.

L'azote est un constituant essentiel des cellules vivantes, car il entre dans la composition des protéines (environ 15%).

L'azote naturel est constitué d'un mélange de deux isotopes stables, ^{14}N et ^{15}N, en rapport constant de 272:1.

Préparation de l'azote

Dans l'industrie, l'azote est obtenu par distillation fractionnée de l'air liquide. Il contient en ce cas, des divers gaz rares de l'air. Au laboratoire, on prépare de l'azote à partir de ses combinaisons chimiques en obtenant par cette voie de l'azote chimiquement pur.

Préparation au laboratoire

- Décomposition de certains sels d'ammonium:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{70^0C} N_2 + 2H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{chauffage} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$

La deuxième réaction est violente et elle est connue sous le nom de "volcan chimique".

- Réduction des composés oxygénés de l'azote. Les nitrites et les nitrates peuvent être réduits facilement avec formation d'azote:

$6KNO_3 + 10Fe = 3N_2 + 5Fe_2O_3 + 3K_2O$

- L'oxydation de l'ammoniac. Comme la réduction des composés oxygénés ne conduit toujours quantitativement à l'azote élémentaire, presque toutes les méthodes chimiques de préparation de l'azote partent de l'ammoniac. Les réactions peuvent être réalisées avec du chlore, du brome, de la solution d'hypochlorite de sodium ou de potassium (voir les propriétés des halogènes) ou avec de l'oxyde cuivrique à l'incandescence:

$3CuO + 2NH_3 = N_2 + 3Cu + 3H_2O$

- Décomposition thermique de l'ammoniac, de l'hydrazine, de l'hydroxylamine ou des azotures. La décomposition de l'azoture de sodium ou de baryum (à 300 ^{0}C) fournit de l'azote de pureté spectrale:

$2NaN_3 = 2Na + 3N_2$

Obtention industrielle de l'azote

Le procédé utilisé actuellement est la distillation fractionnée de l'air liquide (voir la séparation des gaz rares). L'azote a le point d'ébullition plus bas que l'oxygène: p.e. (N_2) = -195,68 ^{0}C; p.e.(O_2) = -182,87 ^{0}C et, à la température de l'air liquide (-186 ^{0}C), distille le premier. Cet azote contient 2-3% O_2 et des gaz rares. L'oxygène est éliminé d'habitude avec du carbone au rouge :

$4N_2 + O_2 + C = 4N_2 + CO_2$

$4N_2 + O_2 + 2C = 2CO + 4N_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le monoxyde de carbone est oxydé à l'aide de la vapeur d'eau sur un catalyseur de fer, à 450 ^{0}C et le dioxyde de carbone est éliminé par dissolution dans l'eau et lavage avec une solution ammoniacale de carbonate de cuivre (I), sous pression.

Propriétés physiques

Dans des conditions normales, l'azote est un gaz incolore, inodore et sans saveur. Peu soluble dans l'eau (il est aussi moins soluble que l'oxygène). L'azote est un gaz moléculaire; la molécule d'azote est diatomique et diamagnétique. La liaison entre les deux atomes est une liaison triple, avec la distance interatomique égale à 1,095 Å. Une telle molécule présente une stabilité particulière qui explique sa faible réactivité chimique. La chaleur de dissociation en conditions normales est de 944,7 kJ/mol; à 5000^{0}C, ce n'est que 26% de l'azote dissocié en atomes.

Propriétés chimiques

L'azote a longtemps paru dénué d'activité chimique, malgré son affinité réelle pour un assez grand nombre d'autres éléments. Il ne faut pas pourtant considérer l'azote inactif, parce qu'il entre en combinaisons avec d'autres éléments en présence de catalyseurs ou par augmentation de la température, conditions susceptibles de l'activer ou de l'amener à l'état atomique. Il faut encore l'utiliser au moment où il est libéré de certaines de ces combinaisons, comme l'ammoniac. Une fois combiné, les composés sont bien stables.

- Réaction avec l'hydrogène. L'azote se combine directement et réversiblement avec l'hydrogène, à 450-500 ^{0}C, sous une pression de 250 atm et en présence d'un catalyseur, en donnant de l'ammoniac:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad \Delta H = -46{,}24 \text{ kJ/mol}$$

- Action sur autres éléments

L'azote réagit sur l'oxygène à la température de l'arc électrique, conduisant à de petites quantités d'oxyde d'azote:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ $\Delta H = 87,78$ kJ/mol

À hautes températures, l'azote se combine avec le bore, le carbone et le silicium, en formant des nitrures. Il ne réagit pas directement avec les halogènes et le soufre.

En arc électrique, il se combine avec le carbone et l'hydrogène en formant de l'acide cyanhydrique:

$H_2 + N_2 + 2C \rightleftharpoons 2HCN$

L'azote se combine avec les métaux, en donnant des nitrures métalliques. Avec le lithium, très lentement, dès la température ordinaire, avec le magnésium au rouge, ce qui permet l'absorption de l'azote d'un mélange gazeux. D'autres métaux (Al, terres rares, Ti, V, Mn) conduisent aussi à des nitrures, mais à des températures élevées. On peut obtenir ces nitrures par action de l'azote, à haute température, sur un mélange d'oxyde métallique et de carbone:

$Al_2O_3 + N_2 + 3C = 3CO + 2AlN$

- Action sur certaines combinaisons chimiques

Certaines combinaisons carbonées ou siliciées des métaux fixent l'azote, seules ou en présence du carbone, en conduisant à des produits de grande importance industrielle (acide cyanhydrique, cyanures, cyanamide).

$M_2CO_3 + 4C + N_2 = 3CO + 2MCN$

$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$

(Cyanamide de calcium)

$CaSi + N_2 = CaSiN_2$

Les combinaisons de l'azote avec les métaux se rattachent à trois groupes:

1. **Azotures**, sels de l'acide azothydrique. Ils contiennent le radical monovalent N_3^-.
2. Dérivés de substitution de l'ammoniac:

   -**amides** ou **amidures**, contenant le radical monovalent $-NH_2$;

   -**imides** ou **imidures**, ayant le groupe divalent =NH;

   -**nitrures**, contenant de l'azote trivalent, N^{3-}.

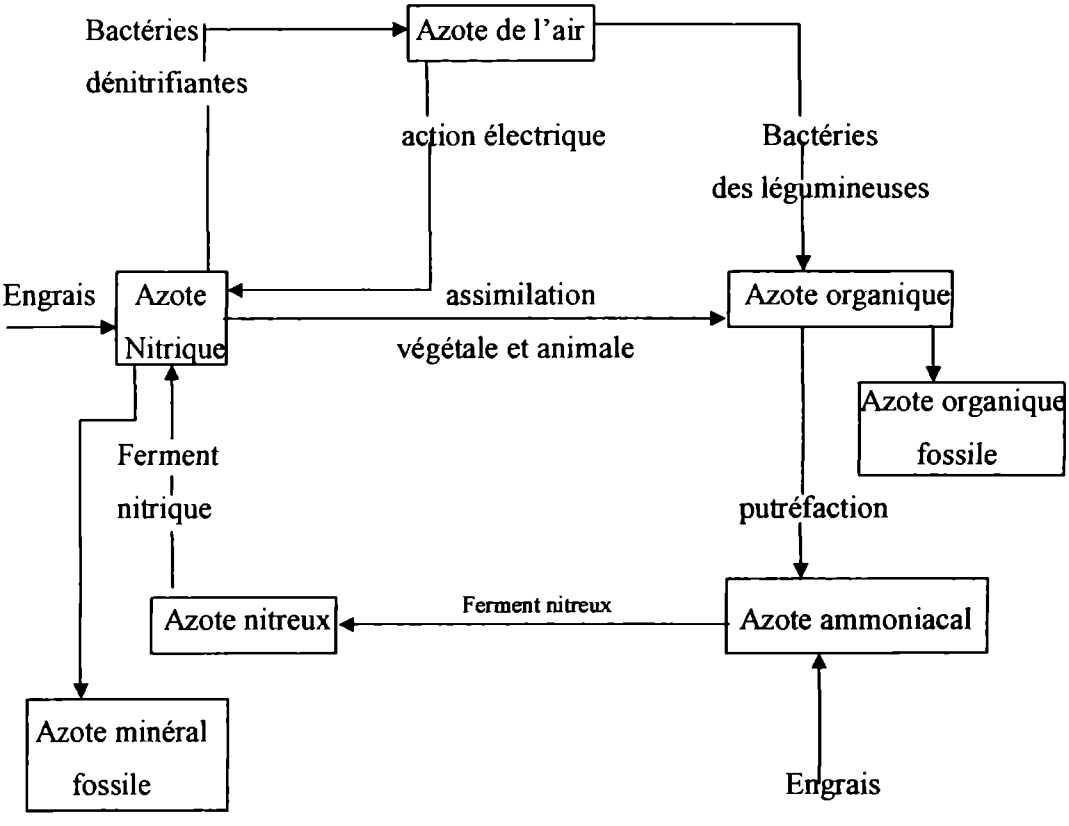
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le cycle de l'azote dans la nature

La grande réserve de l'azote est représentée par l'atmosphère, mais sauf exception, les êtres vivants ne peuvent fixer cet azote élémentaire pour former des protéines. Les plantes et, par elles les animaux, peuvent utiliser seulement l'azote qui se trouve dans le sol sous forme nitrique. Cet azote résulte de l'oxydation des matières ammoniacales par certaines bactéries, dont il existe deux types: les ferments nitreux, qui transforment l'azote ammoniacal en nitrites et les ferments nitriques, qui transforment les nitrites en nitrates. Les matières ammoniacales elles-mêmes proviennent de la putréfaction des restes d'organismes et de leurs produits d'ejection.

Une partie d'azote peut sortir du cycle. Il est parfois stocké sous forme de dépôts de nitrates (azote fossile minéral). Il peut être aussi perdu sous forme d'azote élémentaire par l'action des bactéries dénitrifiantes sur l'azote nitrique du sol.

Le cycle de l'azote dans la nature est schématisé dans la figure 12 :



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Utilisations

L'azote est beaucoup utilisé pour ses propriétés cryogéniques, par exemple:

- Dans le domaine médical, pour le traitement de verrues, tumeurs, conservation de tissus.
- Dans le domaine alimentaire: congélation rapide et conservation d'aliments.
- Dans le domaine industriel: recyclage des métaux (distinction métaux ferreux et non ferreux).
- Dans le laboratoire pour créer une atmosphère inerte.

6.2.1. Dérivés hydrogénés de l'azote

On connaît des dérivés monoazotés: NH_3 (ammoniac), diazotés: N_2H_4 (hydrazine) et triazotés: HN_3 (acide azothydrique). On étudie ici aussi l'hydroxylamine, NH_2OH, à cause de sa ressemblance avec l'hydrazine.

Ammoniac

L'ammoniac a été connu dès l'antiquité sous forme de sels d'ammonium. Les alchimistes ont préparé l'ammoniac et ont reconnu sa volatilité et son alcalinité. L.J.Kunckel l'a obtenu en chauffant le chlorure d'ammonium et de la chaux (1612). Au XIX^e siècle, l'ammoniac était préparé à partir de l'urée et ensuite par l'hydrolyse de la cyanamide de calcium.

État naturel

La présence de l'ammoniac a été soupçonnée dans l'atmosphère du Soleil, de Jupiter ou de Saturne.

On trouve de l'ammoniac dissous dans les eaux de rivière ou de mer. Sous forme de sels d'ammonium, il se trouve dans le gypse ou dans autres dépôts résultant de l'évaporation des mers anciennes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'ammoniac résulte aussi par la décomposition ou putréfaction des matières organiques et par la pyrolyse des charbons. Les fumerolles volcaniques contiennent de l'ammoniac, qui se dépose sous forme de sels d'ammonium.

Préparation

L'ammoniac est préparé au laboratoire à partir de ces dérivés et en industrie, par synthèse directe.

Préparation au laboratoire

- Action d'une base forte sur les sels d'ammonium. En chauffant légèrement un mélange de chlorure d'ammonium et de l'hydroxyde de sodium ou de calcium, on obtient un courant régulier d'ammoniac:

$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$

- Hydrolyse des dérivés de substitution de l'ammoniac. Les amides, les imides, les nitrures, les azotures, les cyanures hydrolysent en milieu alcalin en donnant de l'ammoniac:

$2M_3N_p + 3pH_2O = 2pNH_3 + 3M_2O_p$

$NaNH_2 + H_2O = NH_3 + NaOH$

$MCN + 2H_2O = NH_3 + MCOOH$

La dernière réaction se produit avec de la vapeur d'eau surchauffée à 300-500^{0}C.

Méthodes industrielles

- L'hydrolyse de la cyanamide de calcium (procédé F.Rothé-A.Franck-N.Caro). Le carbure de calcium, obtenu en four électrique à partir du carbonate de calcium et du charbon, réagit avec l'azote atmosphérique, à 800-900 ^{0}C, en formant de la cyanamide:

$CaCO_3 + 4C = CaC_2 + 3CO$

$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$

La cyanamide ainsi obtenue hydrolyse avec de la vapeur d'eau sous pression, avec formation d'ammoniac:

$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- La synthèse directe. L'ammoniac a été produit pour la première fois par voie directe en 1913, conformément à un procédé mis au point par F.Haber et C.Bosch (chez BASF à Ludwigshafen). Depuis lors, il n'a guère été modifié.

La réaction est une réaction en équilibre, exothermique et qui se produit avec contraction du volume:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

La formation d'ammoniac est donc favorisée par l'abaissement de la température et l'augmentation de la pression. Mais à basses températures, le rendement en ammoniac est presque nul, car la vitesse de réaction est très faible. C'est pourquoi on travaille à 450-600 ^{0}C, sous une pression d'environ 200 atm, en présence d'un catalyseur.

L'azote provient de l'air et l'hydrogène est obtenu par la réaction du gaz naturel (ou d'autres hydrocarbures) ou du charbon avec de la vapeur d'eau. Les hydrocarbures doivent d'abord être soumis à une désulfuration (pour éviter l'empoisonnement du *catalyseur* lors de la synthèse de l'ammoniac) et ils sont ensuite entraînés avec de la vapeur d'eau et de l'air sur du nickel agissant comme catalyseur. À température élevée et sous pression élevée, on obtient les réactions ci-après:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 \quad (750\ ^\circ C,\ 30\cdot 10^5\ Pa)$$

et $$2CH_4 + O_2 + 4N_2 \rightleftharpoons 2CO + 4H_2 + 4N_2 \quad (900\ ^\circ C \text{ et } 30\cdot 10^5\ Pa)$$

On sélectionne les proportions de telle sorte que l'on obtienne à la fin un mélange azote-hydrogène dans lequel les deux gaz apparaissent dans le rapport correct.

Si on utilise le charbon au lieu des hydrocarbures, les réactions qui se produisent sont les suivantes:

$$4N_2 + O_2 + 2C \rightleftharpoons 4N_2 + 2CO$$

$$H_2O + C \rightleftharpoons H_2 + CO \text{ (gaz à l'eau)}$$

Le monoxyde de carbone, qui se forme dans tous les deux cas, réagit avec la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur (FeO/Cu):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

La réaction globale étant :

$$(4N_2 + 2CO) + 5(H_2 + CO) \xrightarrow{+7H_2O} 4N_2 + 12H_2 + 7CO_2$$

Ensuite, on élimine le dioxyde de carbone en faisant passer le mélange gazeux au travers d'une solution de carbonate de potassium:

$$CO_2 + H_2O + K_2CO_3 = 2\,KHCO_3$$

Le monoxyde de carbone, qui subsiste, est éliminé par réaction avec de l'hydrogène:

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \text{ (Ni, 325 } ^0C)$$

Dans les conditions en vigueur, on obtient de l'ammoniac avec un rendement d'environ 15 % que l'on extrait du mélange par condensation, après quoi, on dirige le gaz résiduel à nouveau vers le réacteur.

La production mondiale d'ammoniac s'élève à quelques millions de tonnes par an.

Propriétés physiques

L'ammoniac est un gaz incolore, d'odeur piquante qui irrite les yeux et les voies respiratoires. Il est très soluble dans l'eau : à 25 ^{0}C, 100 g d'eau dissolvent 46 g d'ammoniac. Il s'agit d'une dissolution physique, mais aussi d'une réaction chimique :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

L'ammoniac bout à -33 ^{0}C et se solidifie à -77,73 ^{0}C. La constante diélectrique à -34 ^{0}C est 21,23 est elle abaisse avec l'augmentation de la température. L'ammoniac liquide conduit à peine le courant électrique. Sa conductivité électrique est de l'ordre à $0{,}15 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$ et augmente légèrement avec la température. On admet sur cette base un équilibre ionique du type :

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

qu'on peut mettre en évidence par les réactions « d'ammonolyse », semblables aux réactions d'hydrolyse :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$KBr + 2NH_3 = KNH_2 + NH_4Br$

L'ammoniac liquide est un bon solvant ; il possède un pouvoir ionisant marqué et un transport des ions plus rapide que dans l'eau, à cause d'une solvatation plus faible. On peut donc réaliser dans l'ammoniac liquide des réactions de double décomposition, par exemple des nitrates ou des iodures solubles peuvent réagir avec un sel d'ammonium de l'anion qu'on désire associer au cation du premier. On obtiendra donc, sous forme de précipité, tel sel trop soluble dans l'eau pour pouvoir s'en séparer ou tel sel hydrolysable et, par conséquent, difficile à préparer par voie humide. Par exemple, la précipitation du sulfure de calcium à partir d'une solution ammoniacale de nitrate et de sulfure d'ammonium.

On peut parfois renverser le sens usuel des précipitations de la voie aqueuse. Ainsi :

$2AgBr + Ba(NO_3)_2 = BaBr_2 + 2AgNO_3$

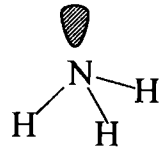
L'ammoniac liquide possède également le pouvoir de dissoudre les métaux alcalins et alcalino-terreux, en donnant des solutions bleues de conductivité électrique extrêmement grande, possédant un reflet métallique. Ces solutions se décomposent lentement avec dégagement d'hydrogène et donnent naissance à des amidures. Cette décomposition peut être accélérée par le noir de platine, l'oxyde ferrique, les amidures. Le processus prend donc une allure auto-catalytique. La conductibilité électrique peut être expliquée par un mécanisme comme le suivant :

$M \rightarrow M^+ + e$; $\quad e + NH_3 \rightarrow NH_2^- + H$; $\quad 2H = H_2$; $\quad M^+ + NH_2^- = MNH_2$

On peut donc considérer l'ammoniac liquide un milieu optime pour effectuer des synthèses spéciales, impossibles de les réaliser dans l'eau. Par refroidissement avancé, l'ammoniac peut-être solidifié, le point de fusion étant -78^0C.

La molécule d'ammoniac a une géométrie de pyramide triangulaire, avec les angles de valence de 106^0 et les distances N-H égales à 1.22 Å :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Propriétés chimiques

On peut envisager plusieurs types de réactions que l'ammoniac donne : réactions de réduction, réactions de substitution, réactions d'addition, caractère basique, caractère acide, rôle de ligand.

- Propriétés réductrices. L'ammoniac brûle dans l'oxygène. En absence d'un catalyseur, on obtient un mélange d'azote et de la vapeur d'eau :

$2NH_3 + 3/2O_2 = 2H_2O + N_2$ ou

$2NH_3 + 2O_2 = N_2O + 3H_2O$

Il se forme aussi des mélanges détonants.

En présence de certains catalyseurs (platine noir spongieux), on obtient du monoxyde d'azote :

$2NH_3 + 5/2O_2 = 2NO + 3H_2O \qquad \Delta H = -581,95$ kJ/mol

Bien menée, cette réaction est presque quantitative; on l'utilise pour préparer l'acide nitrique.

L'ozone réagit sur l'ammoniac gazeux en présence de traces d'eau, en formant de nitrate :

$2NH_3 + 4O_3 = NH_4NO_3 + 4O_2 + H_2O$

L'eau oxygénée transforme l'ammoniac en acide nitreux ou en nitrite d'ammonium :

$2NH_3 + 3H_2O_2 = NH_4NO_2 + 4H_2O$

Les halogènes réagissent sur l'ammoniac gazeux ou en solution (voir « Propriétés chimiques des halogènes »).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'ammoniac peut être aussi oxydé par des oxydes métalliques facile à réduire, comme PbO, Fe_2O_3, CuO, NiO (voir la préparation de l'azote).

- Réactions de substitution. Le potassium et le sodium chauffé à 400 ^{0}C, en courant d'ammoniac gazeux, donne un produit blanc, cristallin, l'amidure alcalin :

$NH_3 + Na = NaNH_2 + 1/2H_2$

En chauffant plus haut, on arrive à substituer par sodium tous les trois atomes d'hydrogène de l'ammoniac. Les produits de substitution, traités par l'eau, hydrolysent avec formation de la soude et de l'ammoniac :

$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$

L'amidure chauffé à 900 ^{0}C avec du charbon de bois donne le cyanure :

$NaNH_2 + C = NaCN + H_2$

L'action des métaux alcalino-terreux est un peu différente de celle des alcalins. Dès la température ordinaire, il y a formation d'un produit d'addition coloré en bleu-vert, $Ca{\cdot}nNH_3$, puis, par élévation de la température, on obtient l'amidure, $Ca(NH_2)_2$, peu stable, puis le nitrure, Ca_3N_2, le même qu'on peut obtenir en chauffant le calcium dans l'azote.

Les amidures alcalins sont solubles dans l'ammoniac liquide, ainsi que de nombreux sels de métaux lourds. On peut ainsi précipiter d'amidures ou d'imidures qui ne se forment pas directement :

$KNH_2 + AgNO_3 = AgNH_2 + KNO_3$

$2KNH_2 + PbI_2 = 2KI + NH_3 + PbNH$

L'hydrogène de l'ammoniac peut être remplacé aussi par des halogènes, en obtenant des produits de substitution du type général : $NH_{3-n}X_n$.

À côté de ces produits de substitution minéraux, on connaît aussi des amines, imines et amides organiques qui sont des produits de substitution de l'hydrogène de l'ammoniac par des radicaux organiques.

- Produits d'addition et complexes. L'ammoniac forme avec de nombreux composés métalloïdiques et métalliques des produits d'addition, de stabilité variable. Par exemple, $PCl_3{\cdot}8NH_3$, $PCl_3{\cdot}5NH_3$, $SbCl_3{\cdot}6NH_3$, $CaCl_2{\cdot}8NH_3$, $AgNO_3{\cdot}2NH_3$. On les

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

appelle souvent « ammoniacates », mais il n'y a aucun rapport constant entre le nombre de molécules d'ammoniac et le nombre d'atomes métalliques dans les combinaisons. Ces ammoniacates mis dans l'eau conduisent simplement à une solution d'ammoniac et de sel.

L'ammoniac peut jouer aussi le rôle de ligand dans des complexes qu'on appelle « ammines ». Presque tous les métaux, sauf en apparence les alcalins, possèdent des dérivés amminés. L'exemple le plus célèbre est celui des ammines de cobalt, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, etc.

- Propriétés basiques de la solution d'ammoniac. La solution aqueuse d'ammoniac (ammoniaque) présente un caractère nettement basique, avec un pH de 11,35 pour une concentration correspondant à 0,1 N, la soude et la potasse ayant sensiblement le pH = 13 pour la même concentration. Le pK correspondant à l'équilibre :

$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ est de 9,2. C'est donc une base faible. La chaleur de neutralisation par les acides forts est de 12,27 kcal/mol, au lieu de 13,7 kcal/mol pour les bases fortes. Cependant, malgré ses analogies avec les hydroxydes alcalins, la solution d'ammoniaque est en premier lieu une solution d'un gaz dans l'eau. Ce gaz n'est que partiellement hydrolysé avec formation d'ions NH_4^+ et OH^- et, lorsqu'on élimine de l'ammoniac, l'équilibre se rétablit au détriment des ions :

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

Sels d'ammonium

Les sels d'ammonium se rapprochent beaucoup de sels des métaux alcalins au point de vue cristallin et chimique.

D'une solubilité comparable aux dérivés correspondants alcalins, ils donnent fréquemment avec eux des cristaux mixtes et les remplacent isomorphiquement dans un grand nombre de sels doubles : nitrates, phosphates, aluns, sulfates.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les sels d'ammonium des monoacides ont une solubilité plus grande dans l'eau en présence d'ammoniac ; c'est le contraire pour les sels des polyacides.

Contrairement aux autres sels, ceux d'ammonium s'obtiennent par coordination ou addition simple d'ammoniac aux acides. La faiblesse de la base donne lieu souvent à une hydrolyse marquée en solution aqueuse.

À l'état sec, les sels d'ammonium se dissocient facilement en régénérant l'ammoniac ; leur volatilité fréquente n'est que le résultat de la vaporisation indépendante de leurs constituants :

$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$

Lorsque l'anion est oxydant, il arrive souvent qu'une réaction secondaire se produise au détriment de l'ammoniac qui se transforme en azote, parfois avec explosion :

$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$

$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$

$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$

D'autres sels, tels que ceux qui proviennent d'un acide oxygéné faible, se décomposent d'une autre manière:

$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + H_2O + CO_2$

Utilisations

L'ammoniac est l'un des produits de base de l'industrie chimique. Il est utilisé, premièrement, à l'obtention de l'acide nitrique et des fertilisants agricoles. Quelques exemples d'engrais chimiques azotés sont le nitrate d'ammonium, NH_4NO_3, le sulfate d'ammonium, $(NH_4)_2SO_4$, le monophosphate d'ammonium, $NH_4H_2PO_4$, l'urée, $CO(NH_2)_2$.

L'ammoniac est aussi utilisé à la fabrication du carbonate de sodium (procédé Solvay), dans l'industrie des colorants, des matières plastiques et des fibres synthétiques, à l'obtention des explosifs et comme agent frigorifique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'industrie de la cellulose et du papier, celle des médicaments et des produits de beauté utilisent également de l'ammoniac.

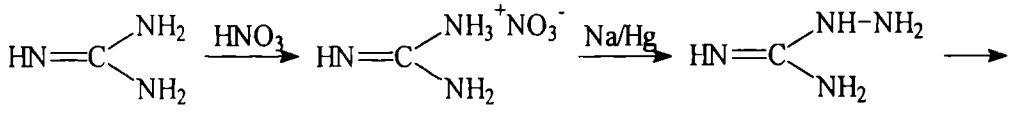
Hydrazine

En remplaçant un atome d'hydrogène de l'ammoniac par le radical monovalent NH_2 on obtient la molécule NH_2-NH_2, que l'on désigne sous le nom d'hydrazine.

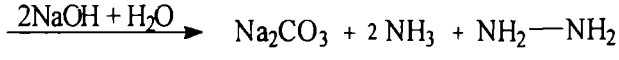
Préparation

- L'hydrolyse basique de l'aminoguanidine

Les premières méthodes d'obtention de l'hydrazine sont basées sur l'hydrolyse des hydrazines organiques. Ainsi, la guanidine nitrée, puis réduite, fournit l'aminoguanidine, qui se décompose par hydrolyse alcaline :



guanidine — nitratede guanidonium — aminoguanidine



- Le procédé de Rachig

Rachig a préparé l'hydrazine à partir de l'ammoniac, hypochlorite de sodium et de la colle :

$$NH_3 + NaClO = NH_2Cl + NaOH$$

Chloramine

$$NH_2Cl + NH_3 + NaOH = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'hydrazine formée se combine à l'acide chlorhydrique en formant le chlorure d'hydrazinium :

$NH_2NH_2 + HCl = N_2H_5Cl$

Cette réaction se produit même dans le milieu de réaction :

$NH_2Cl + NH_3 = N_2H_5Cl$

Pour éviter la décomposition de l'hydrazine en azote par la réaction :

$N_2H_4 + 2NH_2Cl = 2NH_4Cl + N_2$

Rachig a augmenté la viscosité du liquide par addition de la colle ou de la gélatine.

On sépare en général l'hydrazine en la faisant cristalliser sous la forme de sulfate peu soluble en milieu de réaction. Le sulfate est le sel d'hydrazine le plus employé, le seul que l'on trouve couramment dans le commerce. En le chauffant avec une solution de base alcaline, on obtient l'hydrate, $N_2H_4 \cdot H_2O$, qui fond à -40 ^{0}C et bout vers 118 ^{0}C.

Pour préparer l'hydrazine anhydre, il convient de chauffer son sulfate cristallisé avec de l'alcoolate de sodium :

$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2C_2H_5ONa = Na_2SO_4 + 2C_2H_5OH + N_2H_4$

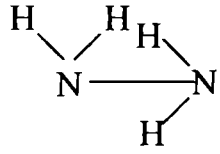
Structure et propriétés physiques

L'hydrazine anhydre est un liquide incolore, corrosif, ayant une faible odeur de poisson avarié. Sa densité, égale à 1,014 g/cm^3, est un peu supérieure à celle de l'eau. La constante diélectrique est élevée (53), ce qui facilite la dissolution des sels tels que NaCl, KCl, NaBr, les solutions étant conductibles.

L'hydrazine fond à 1,8 ^{0}C. Son point d'ébullition élevé, 113,5 ^{0}C, indique une association moléculaire par des liaisons hydrogène. La chaleur molaire de vaporisation dans les conditions normales est très élevée (10 kcal/mol), ce qui est aussi en faveur d'une association moléculaire.

La diffraction des rayons X montre que la molécule d'hydrazine est rigide, les deux groupements NH_2 ne tournant pas autour de l'axe N-N, à cause de la présence des liaisons hydrogène intramoléculaires :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Propriétés chimiques

- Stabilité de la molécule

L'hydrazine est un composé endothermique (ΔH_f = +23,6 kcal/mol), qui se décompose avec explosion. Il en résulte pour la réaction de décomposition un dégagement de chaleur.

Sous forme liquide, l'hydrazine, même pure, se décompose exothermiquement au-dessus de 50^0C :

$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$

La décomposition devient violente au contact de poudres métalliques : platine réduit, Fe, Ni (Raney).

À 630-780 ^{0}C, en présence de Hg, on observe deux types de décomposition hétérogène : $2N_2H_4 \rightarrow 2NH_3 + N_2 + H_2$ ou

$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$

La transformation de l'hydrazine en hydrate la stabilise quelque peu ; pas en solution diluée qui mène à la décomposition.

Dans l'hydrazine, l'azote se trouve en état d'oxydation –II. Par analogie avec l'ammoniac, on peut grouper ses propriétés de la façon suivante : propriétés basiques, réductrices et formation des composés de substitution, de coordination et de condensation. Aux propriétés de l'ammoniac on ajoute son faible caractère oxydant en solution.

- Propriétés basiques. En solution aqueuse, l'hydrazine se comporte comme une base faible :

$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + HO^-$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'hydrate qu'elle forme, $N_2H_4 \cdot H_2O$, n'est autre que la base elle-même, N_2H_5OH, ou hydroxyle d'hydrazinium. Le pK correspondant à l'équilibre : $N_2H_4 + H^+ \rightleftharpoons N_2H_5^+$, est égal à 7,9. L'hydrazine est donc une base plus faible que l'ammoniaque.

Dans certains cas, l'hydrazine manifeste une seconde fonction basique, beaucoup plus faible que la première et on connaît des sels du type $N_2H_6Cl_2$ ou $[NH_3NH_3]Cl_2$, mais très instables. Les sels d'hydrazinium sont faiblement hydrolysables et possèdent une réaction acide.

- Caractère réducteur

Le caractère essentiel de l'hydrazine est celui de réducteur. Le mélange de vapeur d'hydrazine et d'oxygène, qui est explosif, donne une chaleur de 138 kcal/mol :

$N_2H_4(g) + O_2(g) = N_2 + 2H_2O$

Son emploi comme combustible de fusée suscite un grand intérêt. Elle est alors associée à un oxydant comme l'eau oxygénée ou le dioxyde d'azote et constitue un « propergol ».

L'ozone, l'eau oxygénée, l'acide nitreux, le trichlorure d'azote, le chlorure de nitrosyle l'oxydent jusqu'à l'acide azothydrique :

$3N_2H_4 + 5O_3 = 2HN_3 + 5H_2O + 5O_2$

$3N_2H_4 + 5H_2O_2 = 2HN_3 + 10H_2O$

La plupart des oxydants agissent violemment sur l'hydrazine pure ou sur l'hydrate, en formant de l'azote ; en solution on peut aussi obtenir de HNO_2, HNO_3, des oxydes d'azote :

$N_2H_4 + 2Cl_2 = N_2 + 4HCl$

$5N_2H_4 + 2I_2 = 4N_2H_5I + N_2$ (réaction lente, en solution aqueuse ou alcoolique)

$NaNO_2 + N_2H_5Cl = N_2O + NH_3 + H_2O + NaCl$

Le pouvoir réducteur de l'hydrazine se manifeste aussi sur des sels métalliques, en donnant lieu à la formation d'un sel correspondant à une valence inférieure ou même du métal :

$2CuSO_4 + N_2H_4 + 4NaOH = 2Na_2SO_4 + 2Cu + N_2 + 4H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$4AgNO_3 + N_2H_4 + 4NH_4OH = 4Ag + 4NH_4NO_3 + N_2 + 4H_2O$

La dernière réaction est utilisée pour l'argenture du verre.

- Propriétés oxydantes

L'hydrazine correspond à un degré d'oxydation intermédiaire et c'est pour ça qu'elle peut être également réduite à l'ammoniac par l'hydrogène naissant, les sels de titane(III), le chlorure d'étain(II) :

$N_2H_4 + Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2NH_3$

$N_2H_4 + SnCl_2 + 2HCl = SnCl_4 + 2NH_3$

- Formation des composés de substitution, de coordination et de condensation. L'hydrazine donne comme l'ammoniac de nombreux dérivés de substitution.

L'hydrazine anhydre dissout les métaux alcalins avec une coloration bleue qui disparaît bientôt, tandis qu'il se forme un produit monosubstitué, NH_2-NHM et se dégage de l'hydrogène.

$N_2H_4 + Na = NaN_2H_3 + 1/2H_2$

On obtient aussi NH_2-NZn à partir du diéthyle zinc ou amidure de zinc.

En chimie organique, on connaît des hydrazines uni- ou pluri-substituées, par exemple la phénylhydrazine, C_6H_5-NH-NH_2, réactif des aldéhydes et des sucres.

L'hydrazine donne avec des sels, des « hydrazinates », analogues aux ammoniacates. Par exemple : $NiSO_4 \cdot 2N_2H_4$, $CoSO_4 \cdot 3N_2H_4$, $CuCl_2 \cdot 2N_2H_4$ etc. Ces composés se comportent comme des véritables complexes dans lesquels l'hydrazine est coordinée au métal central.

Utilisations

Dans l'industrie chimique, l'hydrazine est utilisée comme agent réducteur, à l'obtention des polymères et de divers produits chimiques pour l'agriculture.

L'hydrazine sert à l'obtention de l'hydrazide de l'acide isonicotinique, utilisée comme agent antituberculeux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Hydroxylamine

Théoriquement l'hydroxylamine résulte par la substitution d'un atome d'hydrogène de l'ammoniac par un groupement hydroxyle, OH. Le degré d'oxydation de l'azote est donc –I. On pourrait également la considérer comme provenant du remplacement d'un hydrogène de l'eau par le radical NH_2.

Préparation

L'hydroxylamine a été préparée pour la première fois par Lossen (1865) par **action de l'hydrogène naissant sur le monoxyde d'azote**, NO. De l'étain en poudre est introduit dans une solution chlorhydrique où l'on fait barboter le monoxyde d'azote. Le tétrachlorure de platine catalyse la réaction :

$NO + 3H = NH_2OH$

Après élimination de l'étain sous forme de sulfure et évaporation de la solution à température ordinaire, on obtient des cristaux de « chlorhydrate d'hydroxylamine », $NH_2OH{\cdot}HCl$ ou chlorure d'hydroxyle ammonium, NH_3OHCl.

Un rendement meilleur peut être obtenu par l'hydrogénation catalytique du monoxyde d'azote.

L'hydroxylamine est préparée généralement par **l'hydrolyse des nitroalcanes** ($R\text{-}NO_2$), par exemple du nitrométhane en solution sulfurique :

$CH_3NO_2 + H_3O^+ \rightarrow HCOOH + NH_3OH^+$

La réduction de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux par une solution chlorhydrique de Sn(II) à chaud ou par amalgame de sodium conduit à l'hydroxylamine.

$HNO_3 + 3SnCl_2 + 6HCl = NH_2OH + 3SnCl_4 + 2H_2O$

Le rendement est meilleur quand on applique la réduction cathodique de l'acide nitrique en solution aqueuse contenant 50% d'acide sulfurique et 10% d'acide nitrique :

$NO_3^- + 7H^+ + 6e^- \rightarrow NH_2OH + 2H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'hydroxylamine obtenue est combinée à l'acide sulfurique sous forme de sulfate d'hydroxylamine, $NH_2OH \cdot H_2SO_4$.

Une autre préparation consiste à traiter une solution de nitrite de potassium, tamponnée avec de l'acétate de potassium, par un courant de dioxyde de soufre, à 0 ^{0}C. Il se forme un sel peu soluble, l'hydroxyle imidodisulfite de potassium, $K_2[N(SO_3)_2OH]$:

$$2SO_2 + KNO_2 + CH_3COOK + H_2O = K_2[N(SO_3)_2OH] + CH_3COOH$$

Ce sel s'hydrolyse rapidement en milieu acide, en formant, par exemple, chlorhydrate d'hydroxylamine qui peut-être conservé indéfiniment à l'état solide :

$$K_2[N(SO_3)_2OH] + 2H_2O = NH_2OH + 2KHSO_4$$

$$NH_2OH + HCl = NH_2OH \cdot HCl$$

Propriétés physiques

L'hydroxylamine anhydre se présente sous forme de cristaux transparentes, sans odeur et hygroscopiques. Cristallise dans le système rhombique. Son point de fusion n'est pas très net (32-35 ^{0}C) et celui d'ébullition est 57-58 ^{0}C, sous 22 mm Hg. Aux pressions élevées, elle peut exploser.

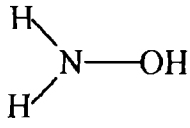
L'hydroxylamine est soluble dans l'eau en toutes proportions et dans l'alcool, mais insoluble en benzène. Cette solubilité sélective et les constantes thermiques anormales reflètent son caractère polaire et une possible association.

La solution aqueuse est conductrice, même quand on fait abstraction de la décomposition lente et des réactions secondaires d'oxydation et de réduction aux électrodes. La solution d'hydroxylamine est faiblement basique.

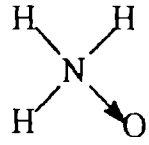
L'hydroxylamine fondue dissout un assez grand nombre de sels et tout particulièrement des iodures, bromures et cyanures alcalins.

On lui attribue deux structures tautomères, qui expliquent les propriétés oxydantes et réductrices :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



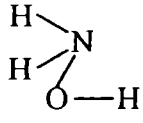
(I)



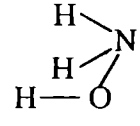
(II)

Mais les méthodes de diffraction de rayons X ne permettent pas de choisir quelle est la forme qui prédomine, à cause de l'impossibilité de repérer l'hydrogène.

Les études spectroscopiques dans l'infrarouge on relève la présence de deux isomères, *cis* et *trans*, pour la première formule :



trans



cis

Propriétés chimiques

L'hydroxylamine se rapproche bien à l'ammoniac par ses propriétés acido-basique et son caractère réducteur. Mais le degré d'oxydation -1 de l'azote fait qu'elle réagit aussi comme oxydant, tout comme l'hydrazine.

- **Stabilité de la molécule**

L'hydroxylamine est instable. Elle se décompose à un faible échauffement et à 100 ^{0}C explose. La décomposition peut suivre une des deux réactions :

$3NH_2OH = N_2 + NH_3 + 3H_2O$ (en milieu neutre ou alcalin)

$4NH_2OH = N_2O + 2NH_3 + 3H_2O$ (en milieu acide)

- **Propriétés acido-basiques**

En solution aqueuse, l'hydroxylamine se comporte comme une base, pas à cause du radical OH qui remplace un H de l'ammoniac, mais par celui qu'elle fixe, en s'hydrolysant :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons [NH_3OH]OH \rightleftharpoons (NH_3OH)^+ + HO^-$

La valeur de la constante d'équilibre, $K = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$, montre que l'hydroxylamine est une base plus faible que l'ammoniac et l'hydrazine.

Par l'hydrogène du radical OH, l'hydroxylamine se comporte quelques fois comme acide, auquel correspondent des sels explosifs, facilement hydrolysés. Le sodium réagit avec incandescence sur l'hydroxylamine anhydre; mais, en partant d'une solution éthérée, on obtient NH_2ONa, une masse blanche qui prend feu à l'air. On connaît aussi $(NH_2O)_2Ca$, $(NH_2O)_2Zn$.

L'hydrogène lié à l'azote peut-être substitué par suite à des réactions avec des aldéhydes, cétones, chlorures acides ; il se forme des oximes :

$>C=O + NH_2OH \rightarrow H_2O + >C=NOH$

- **Propriétés réductrices**

L'hydroxylamine agit comme réducteur. Les sels d'argent, d'or, de mercure sont réduits dès la température ordinaire avec précipitation du métal :

$HgCl_2 + 2NH_2OH = Hg + N_2 + 2HCl + 2H_2O$

Les permanganates et les chromates sont réduits aussi à froid :

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 10NH_2OH = 5N_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 18H_2O$

Les sels cuivriques sont réduits, en solution alcaline (liqueur de Fehling), à l'oxyde cuivreux :

$2CuSO_4 + 4NaOH + 2\ NH_2OH = Cu_2O + 2Na_2SO_4 + N_2 + 5H_2O$

L'iodate de potassium est réduit à l'état d'iodure et l'hydroxylamine est oxydée à l'azote et à monoxyde d'azote :

$KIO_3 + 4NH_2OH = KI + N_2 + N_2O + 6H_2O$

Les halogènes réagissent violemment et enflamme l'hydroxylamine anhydre :

$2NH_2OH + Cl_2 = N_2 + 2HCl + 2H_2O$

L'oxydation de l'hydroxylamine se manifeste déjà au contact de l'air, quand la substance est divisée par imprégnation de matières fibreuses ; dans l'oxygène il y a même inflammation :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2NH_2OH + 1/2O_2 = N_2 + 3H_2O$

L'eau oxygénée, même diluée, conduit à l'acide nitrique :

$NH_2OH + 3H_2O_2 = HNO_3 + 4H_2O$

- **Propriétés oxydantes**

En présence des réducteurs particulièrement énergiques, tels que les sels de chrome(II) ou de titane(III), l'hydroxyde ferreux, le dioxyde de soufre, les nitrites en milieu alcalin, l'hydroxylamine joue le rôle d'oxydant et passe en sels d'ammonium ou en ammoniac :

$2TiCl_3 + 2HCl + [NH_3OH]Cl = 2TiCl_4 + NH_4Cl + H_2O$

$NH_2OH + 2Fe(OH)_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3 + NH_3$

$NH_2OH + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NH_3$

- **Produits d'addition et de coordination**

Les produits de ce type sont moins nombreux que ceux correspondants à l'ammoniac, à cause du caractère oxydant de l'hydroxylamine. Celle-ci précipite de la solution d'un sel, un hydroxyde, qui se dissout en excès d'hydroxylamine. De cette solution on sépare des produits d'addition, comme : $MgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2H_2O$, $CuCl_2 \cdot nNH_2OH \cdot n'H_2O$.

Dans les combinaisons complexes, l'hydroxylamine joue le rôle de ligand, comme l'ammoniac, mais les composés sont moins stables. On connaît : $[Zn(NH_2OH)_4]Cl_2$, $[Co(NH_2OH)_6]Cl_3$, $[Ni(NH_2OH)_6]SO_4$.

Utilisations

L'hydroxylamine est utilisée en chimie analytique comme agent réducteur.

Elle est utilisée aussi dans la synthèse industrielle de nombreux corps (colorants, plastiques, fibres, etc.) obtenus à partir d'oximes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Azoture d'hydrogène

Ce composé, de formule HN_3, est connu sous le nom d'acide azothydrique s'il se trouve en solution aqueuse et azoture d'hydrogène, à l'état anhydre.

Préparation

D'une façon générale, l'azoture d'hydrogène provient de l'oxydation ménagée du radical NH_2 par un dérivé oxygéné de l'azote.

Ainsi, l'hydrazine peut être oxydée par l'acide nitreux, par le chlorure d'azote ou par le chlorure de nitrosyle :

$N_2H_4 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O$

$N_2H_4 + NCl_3 = HN_3 + 3HCl$

$N_2H_4 + NOCl = HN_3 + HCl + H_2O$

Un procédé simple d'obtention de HN_3 est basé sur la réaction de l'oxyde de diazote avec de l'amidure de sodium fondue, celle-ci étant préalablement préparée par l'action de l'ammoniac sur le sodium fondu :

$NH_3 + Na = NaNH_2 + 1/2H_2$

$NaNH_2 + N_2O = HN_3 + NaOH$

En industrie on applique le procédé de Raschig qui utilise l'hydrazine obtenue de l'ammoniac et de l'hypochlorite de sodium, en présence de la gélatine. À ce mélange on ajoute une solution concentrée d'hydroxyde de sodium en alcool et de nitrite d'éthyle :

$N_2H_4 + C_2H_5NO_2 + NaOH = NaN_3 + 2H_2O + C_2H_5OH$

Après acidification, on entraîne, par un courant d'air, les vapeurs d'azoture d'hydrogène dans un tube à chlorure de calcium anhydre, puis dans un condensateur refroidi à l'air liquide. On obtient ainsi HN_3 liquide.

Propriétés physiques

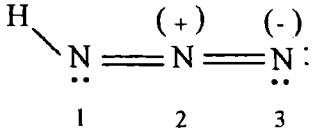
L'azoture d'hydrogène est un liquide incolore et très mobile, ayant une odeur désagréable et pénétrante. Il bout à 37 ^{0}C et se solidifie à -80 ^{0}C. À l'état pur, c'est un véritable explosif :

$2HN_3 \rightarrow 3N_2 + H_2 \qquad \Delta H = -62$ kcal/mol

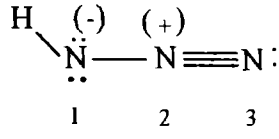
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Il est soluble dans l'eau en toutes proportions. À l'état de vapeur il est monomère.

La structure de l'azoture d'hydrogène , de ses sels et de ses esters, RN_3, a été déterminée par l'étude des spectres infrarouge et par diffraction électronique. Les centres des trois atomes d'azote se trouvent en ligne droite, tandis que l'atome d'hydrogène est dans une position oblique (l'angle NNH = 110 ^{0}).



I



II

La distance entre N_1 et N_2 (1,21 Å) est légèrement supérieure à celle qui sépare les centres de N_2 et N_3 (1,128 Å) et celle entre N_1 et H est 1,012 Å.

En solution aqueuse, l'acide azothydrique est un acide faible. Le pK correspondant à l'équilibre : $HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$ est égale à 4,7. Cette valeur est comparable à celle pour l'acide acétique, ce qui signifie qu'il peut déplacer les acides carbonique, borique, cyanhydrique de leurs sels.

Si on chauffe légèrement une solution d'acide azothydrique et même à la température ordinaire, elle devient alcaline, en raison de la formation d'ammoniac :

$$3HN_3 + H_2O = NH_4OH + 4N_2 \qquad \Delta H = -198 \text{ kcal/mol}$$

C'est un poison comparable à l'acide cyanhydrique, bien que son action soit différente.

Propriétés chimiques

L'azoture d'hydrogène peut se comporter comme un oxydant en passant à l'ammoniac ou à l'hydrazine, ou comme réducteur en cédant son hydrogène et dégageant de l'azote.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- **Propriétés oxydantes**

L'acide azothydrique peut oxyder les hydracides des halogènes, l'hydrogène sulfuré, les métaux, les sulfites, les sels de chrome(II), de titane(II), de fer(II) :

$HN_3 + 3HX = X_2 + NH_4X + N_2$

$HN_3 + H_2S = S + NH_3 + N_2$

$2HN_3 + Zn = Zn(N_3)_2 + H_2$

$HN_3 + 2CrCl_2 + 2HCl = NH_3 + N_2 + 2CrCl_3$

L'acide azothydrique peut-être considéré comme acide ammononitrique, agissant comme oxydant analogue à l'acide nitrique. Ainsi, on connaît des réactions dont les produits d'oxydation sont identiques, soit qu'on utilise l'acide azothydrique, soit l'acide nitrique :

$3HN_3 + Mg = Mg(N_3)_2 + N_2 + NH_3$

$2HN_3 + Pt + 4HCl = PtCl_4 + 2N_2 + 3NH_3$

- **Propriétés réductrices**

En présence des substances oxydantes, l'acide azothydrique se comporte comme réducteur. Ainsi, il est oxydé quantitativement par le permanganate de potassium en milieu acide, le dioxyde de manganèse en milieu basique, les sels de cérium(IV) en milieu ammoniacal :

$2KMnO_4 + 10HN_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 15N_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$

$2Ce(SO_4)_2 + 2HN_3 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + 3N_2$

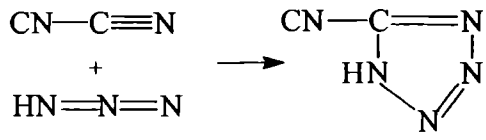
L'iode est réduit à iodure en présence de sulfures, de thiosulfates, CS_2 qui catalysent la réaction :

$2HN_3 + I_2 = 2HI + 3N_2$

Cette réaction est utilisée pour doser l'anion N_3^-.

Une réaction spécifique pour l'acide azothydrique est celle avec le cyanogène en solution acide, quand il se forme le cyanotétrazole :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Les sels de l'acide azothydrique sont appelés **azotures**.

Ceux des métaux alcalins sont obtenus par la réaction des amidures avec l'oxyde de diazote :

$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$

Ils sont insolubles dans l'eau et peuvent être conservés séchés, indéfiniment. Si on les chauffe dans le vide, ils se décomposent en donnant de l'azote et du métal, qui distille :

$NaN_3 \rightarrow Na + 3/2N_2$

Les azotures alcalino-terreux étant solubles dans l'eau se préparent par neutralisation de la base par l'acide azothydrique. Ils se décomposent avec incandescence en donnant du métal mélangé à de nitrure :

$Ba(N_3)_2 \rightarrow 3N_2 + Ba$ $\qquad$ $3Ba + N_2 = Ba_3N_2$

azoture $\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad$ nitrure

En opérant dans le vide, dans un grand volume, une certaine proportion du métal reste non combinée. C'est un procédé pour obtenir rapidement un revêtement de baryum à la surface d'un filament métallique destiné à émettre des électrons.

L'azoture de plomb, insoluble dans l'eau, est obtenu par double décomposition :

$Pb(NO_3)_2 + 2NaN_3 = 2NaNO_3 + Pb(N_3)_2$

C'est un explosif sensible au choc que l'on utilise de plus en plus pour remplacer le fulminate de mercure dans les amorces. À ce but on utilise aussi $Hg_2(N_3)_2$, AgN_3, CuN_3 ou $Cd(N_3)_2$.

Les azotures d'étain, des lanthanides, de fer, de cobalt, de nickel et de zinc forment des sels basiques de type $M^{II}N_3OH$ ou $M^{III}N_3(OH)_2$.

On connaît aussi des sels doubles : $Cd(N_3)_2 \cdot KN_3$, $Ni(N_3)_2 \cdot KN_3$ et des complexes, où l'ion azoture joue le rôle de ligand : $Li[B(N_3)_4]$, $Na_3[Cr(N_3)_6]$, $[Co(en)_2(N_3)_2]N_3$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2.2. Dérivés halogénés et oxohalogénés de l'azote

On connaît deux séries de combinaisons de l'azote avec les halogènes.

1. La première série comprend les composés du type NX_3 (trihalogénures d'azote), qui peuvent être considérés produits de substitution de l'hydrogène de l'ammoniac. À ce type on ajoute les composés où l'hydrogène de l'ammoniac n'est pas totalement remplacé par des halogènes ; on obtient ainsi des dérivés de formules NH_2X (halogénoamines) et NHX_2 (dihalogénoimines).

2. La deuxième série est formée par les composés de formule générale N_3X, dérivés de l'azoture d'hydrogène.

Il y en a aussi des **oxohalogénures** : ceux du type **NOX** sont appelés **halogénures de nitrosyle** et NO_2X, **halogénures de nitrile.**

Dérivés halogénés de l'azote

1.Trihalogénures d'azote, NX_3 (X = F, Cl, Br, I)

D'une façon générale, ils prennent naissance par action d'un halogène sur l'ammoniac gazeux ou en solution.

Le trifluorure d'azote est une substance gazeuse, incolore qui se distingue nettement de ses homologues par le fait qu'elle est exotherme (ΔH_f = -26 kcal/mol), très stable, non explosive et peu réactive. Le trifluorure d'azote est insoluble dans l'eau, ne réagit pas avec les solutions d'hydroxydes alcalins et n'attaque pas le verre. Mélangé à de l'hydrogène, il explose sous l'influence d'une étincelle :

$$2NF_3 + 3H_2 = N_2 + 6HF$$

Sous la même influence, mais en présence de la vapeur d'eau, la réaction, moins vive, conduit à acide nitreux et acide fluorhydrique :

$$2NF_3 + 4H_2O = 2HNO_2 + 6HF$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les autres trihalogénures d'azote sont des composés endothermes, instables ; l'instabilité s'intensifie du NCl_3 à NI_3.

Le trichlorure d'azote est un liquide jaune, huileux qui bout à 71 ^{0}C. À environ 100 ^{0}C il se décompose avec formation d'azote et du chlore. L'acide chlorhydrique le décompose lentement :

$$NCl_3 + 4HCl \rightleftharpoons NH_4Cl + 3Cl_2$$

Il réagit violemment sur un grand nombre de substances organiques, telles que le caoutchouc, la térébenthine, les graisses.

Le tribromure d'azote est un liquide noir, huileux, irritant et très lacrymogène. Par l'action du brome sur l'ammoniac en excès à -95 ^{0}C on obtient un ammoniacate, $NBr_3 \cdot 6NH_3$, solide rouge qui se décompose avec explosion à -70 ^{0}C en azote, brome et ammoniac.

Le triiodure d'azote est un solide noir, cristallisé avec une molécule d'ammoniac ($NI_3 \cdot NH_3$). On l'obtient en agitant de l'iode dans l'ammoniaque concentré ; il résulte une boue noire, stable tant qu'elle est humide, mais qui détone au moindre choc dès qu'elle est sèche, en donnant un nuage violet d'iode et de l'azote.

Tous les halogénures d'azote ont une structure semblable à celle de l'ammoniac, c'est-à-dire une pyramide triangulaire, résultant d'une hybridation sp^3 des orbitales de l'atome d'azote.

Les trihalogénures d'azote, à l'exception du trifluorure, hydrolysent avec formation d'ammoniac et de l'hypoacide correspondant :

$$NX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons NH_3 + 3HXO \qquad (X = Cl, Br, I)$$

Halogénoamines et dihalogénoimines

Les halogénoamines , NH_2X (X = F, Cl, Br, I), sont des substances liquides, irritantes pour les muqueuses, instables, possédant une structure pyramidale avec l'azote au sommet (hybridation sp^3).

Au contact de l'eau, elles hydrolysent avec formation d'ammoniac :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$NH_2X + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + HXO$$

NH_2Cl (chloramine), le plus important composé de ce type, est obtenue comme produit intermédiaire à la préparation de l'hydrazine :

$$NaClO + NH_3 = NH_2Cl + NaOH$$

On la sépare par distillation fractionnée de la solution aqueuse dans le vide. La chloramine se condense dans l'air liquide, en cristaux incolores fondant à -60 ^{0}C.

C'est un agent d'oxydation et de chloruration. Elle oxyde l'acide sulfureux à acide sulfurique, les iodures à l'iode, les cyanures au cyanogène. Les solutions d'hydroxydes alcalins et l'ammoniaque la décomposent :

$$3NH_2Cl + 3KOH = 3KCl + N_2 + NH_3 + 3H_2O$$

Les dihalogénoimines, NHX_2 (X = F, Cl, Br), encore moins instables, sont obtenues dans le processus de préparation de l'halogénoamine correspondante ; leur séparation se réalise, d'habitude, en variant le pH.

6.2.3. Composés oxygénés de l'azote

L'azote forme une gamme très variée de composés oxygénés : des oxydes, des acides et des sels correspondants.

Pour tous ces composés, dont la nomenclature n'est pas bien fixée, il convient, en cas de doute, d'utiliser la nomenclature systématique. On emploie encore souvent les adjectifs « nitreux » et « nitrique ».

Le tableau 27 renferme les composés oxygénés de l'azote et leurs dénominations.

Entre parenthèses sont les formules des produits connus seulement en solution.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau 27. Composés oxygénés de l'azote

Degré d'oxydation	Oxydes	Acides	Sels
+1	N_2O Oxyde de diazote Hémioxyde d'azote ou protoxyde d'azote	$H_2N_2O_2$ Acide dioxodinitrique (Acide hyponitreux)	$M_2^IN_2O_2$ Hyponitrites
+2	NO Monoxyde d'azote	(H_2NO_2) Acide nitroxylique	$M_2^INO_2$ Nitroxylates ou hydronitrites
+3	N_2O_3 Trioxyde de diazote Sesquioxyde d'azote (anhydride nitreux)	(HNO_2) Acide trioxonitrique ou acide nitreux ou acide azoteux	M^INO_2 Nitrites
+4	NO_2 Dioxyde d'azote	-	-
+5	N_2O_5 Pentaoxyde de diazote Hémipentaoxyde d'azote (anhydride nitrique)	HNO_3 Acide trioxonitrique ou acide nitrique ou acide azotique	M^INO_3 Nitrates

À ces composés on ajoute deux oxydes, N_3O_4 et NO_3, encore peu connus.

Oxyde de diazote, N_2O

Préparation

Les méthodes de préparation de l'oxyde de diazote peuvent être classées en trois groupes : la réduction des dérivés oxygénés supérieurs de l'azote, la décomposition du nitrate d'ammonium et la décomposition de l'acide hyponitreux.

- La réduction des oxydes supérieurs de l'azote, des nitrites, de l'acide nitrique et des nitrates par le dioxyde de soufre, l'hydrogène sulfuré, le sodium, le cuivre, le chlorure d'étain(II) conduit à l'oxyde de diazote :

$$2NO + Zn = ZnO + N_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2NO + H_2S = N_2O + S + H_2O$

$2HNO_3 + 4Zn = 4ZnO + N_2O + H_2O$

$2HNO_3 + 4SnCl_2 + 8HCl = 4SnCl_4 + N_2O + 5H_2O$

- La décomposition thermique du nitrate d'ammonium se produit à 260-280^{0}C, en présence de la silice, du verre ou de la pierre ponce :

$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$

Il faut éviter les surchauffages locaux, générateurs d'explosions.

- La production de l'hémioxyde d'azote au cours de la réduction des composés de l'azote résulte peut-être de leur transformation en acide hyponitreux. Celui-ci se décompose ensuite comme si l'oxyde de diazote est son anhydride. Par exemple, l'oxydation électrolytique avec anode de platine de l'hydroxylamine, ou l'action de l'acide nitreux ou d'un sel de cuivre en milieu alcalin sur l'hydroxylamine donnent en première étape de l'acide hyponitreux qui se décompose ensuite avec formation de N_2O :

$HNO_2 + NH_2OH \rightarrow HON=NOH + H_2O$

$HON=NOH \rightarrow N_2O + H_2O$

Structure et propriétés physiques

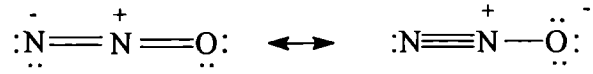
L'oxyde de diazote est un gaz incolore, à une légère odeur agréable et un goût faiblement sucré. C'est un gaz hilarant. Peu soluble dans l'eau, il est très soluble en éther, acétone et dérivés halogénés. De l'eau, on sépare un cristallohydrate : $N_2O \cdot 6H_2O$.

Il est facilement liquéfiable par comprimation et refroidissement, en donnant un liquide non associé, conservable dans des bouteilles en acier.

Le point de fusion de N_2O (-90 ^{0}C) est très voisin de son point d'ébullition sous la pression atmosphérique (-88 ^{0}C). Ce faible intervalle est dû aux liaisons intermoléculaires très faibles dans le liquide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'analyse spectrale montre que l'oxyde de diazote a une structure linéaire asymétrique, avec les deux atomes d'azote liés entre eux et les distances N-N = 1,12 Å et N-O = 1,19 Å :



N_2O est isostère avec CO_2, les deux molécules comportant au total 22 électrons et formant des cristaux isomorphes à l'état solide.

Propriétés chimiques

Composé endothermique, l'oxyde de diazote se décompose au-dessus de 500 ^{0}C ou à la suite d'une brusque compression :

$N_2O \rightarrow N_2 + 1/2O_2$ $\Delta H = -85,4$ kJ/mol

C'est pour cela que l'oxyde de diazote entretient la combustion et n'agit jamais comme réducteur. Il ne peut donc s'oxyder et se différencie ainsi des oxydes supérieurs de l'azote. Il oxyde à chaud le carbone, le soufre, le phosphore, les métaux très électropositifs, les sels de titane(II) :

$2N_2O + C = CO_2 + 2N_2$

$2N_2O + S = SO_2 + 2N_2$

$5N_2O + 2P = P_2O_5 + 5N_2$

$N_2O + Mg = MgO + N_2$

$N_2O + TiCl_2 + 2HCl = N_2 + TiCl_4 + H_2O$

L'oxydation de l'ammoniac ou de l'hydrogène conduit à l'explosion ; au contact avec l'hydrogène phosphoré il s'enflamme :

$3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O$

L'oxyde de diazote n'est pas l'anhydride hyponitreux.

Propriétés physiologiques

L'oxyde de diazote n'entretient pas la vie, car sa décomposition ne se produit pas dans les poumons.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'oxyde de diazote n'est pas toxique mais, respiré pendant quelques minutes, provoque des effets d'excitation allant jusqu'à rire et aux gestes incoordonnés avant de conduire à la perte de conscience. C'est pour cela qu'il a été appelé par Davy « gaz hilarant ».

Acide hyponitreux, $H_2N_2O_2$

Préparation

L'ion hyponitreux s'obtient toujours lorsqu'en milieu alcalin on parvient à la formation du groupement NO, soit par réduction, soit par oxydation ou par hydrolyse.

On réduit ainsi par amalgame de sodium une solution concentrée de nitrite de sodium à basse température, en agitant longtemps. Après neutralisation on détruit l'hydroxylamine restante, par l'oxyde de mercure, puis on élimine l'ammoniac par séjour en vide sulfurique :

$2NaNO_2 + 4Na/Hg + H_2O = Na_2N_2O_2 + 4NaOH$

Les solutions des métaux alcalins en ammoniac liquide fixent l'oxyde d'azote et donnent des hyponitrites :

$2Na + 2NO = Na_2N_2O_2$

En oxydant l'hydroxylamine par l'acide nitreux, l'oxygène, HgO, Ag_2O, CuO on obtient de l'acide hyponitreux :

$2NH_2OH + O_2 = H_2N_2O_2 + 2H_2O$

$NH_2OH + HNO_2 = H_2N_2O_2 + H_2O$

En solution d'éther, l'acide peut se conserver pendant un certain temps, mais si l'on cherche à le concentrer, il se décompose avec explosion. On a cependant pu l'obtenir par évaporation dans le vide, sous forme de paillettes cristallines blanches, extrêmement instables.

Structure et propriétés physiques

L'acide hyponitreux est un composé solide, hygroscopique. Soluble dans l'eau en toutes proportions. Il se dissout aussi en alcool, éther, chloroforme, benzène.

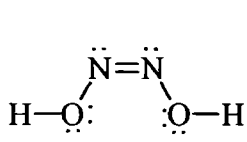
C'est un acide dibasique très faible, plus faible que l'acide carbonique :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

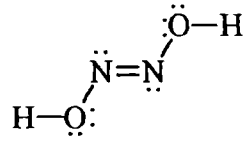
$H_2N_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HN_2O_2^-$ $\quad K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$ (25 ^{0}C)

$HN_2O_2^- \rightleftharpoons H^+ + N_2O_2^{2-}$ $\quad K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$ (25 ^{0}C)

L'existence d'une double liaison N=N suggère une structure correspondante à une isomérie *cis-trans*, la forme *trans* étant la plus probable :



cis



trans

Les spectres dans l'infrarouge des hyponitrites de sodium, d'argent et de mercure sont d'accord avec une configuration *trans* de l'anion $N_2O_2^{2-}$. La distance N-N est égale à 1,40 Å et celle N-O à 1,18 Å.

Propriétés chimiques

- **Stabilité de la molécule**. L'acide hyponitreux est instable, même en solution. Le produit principal de la décomposition est l'acide nitreux et comme produits secondaires : NH_3, NH_2OH, HNO_3, N_2, NO :

$3HON=NOH + 2H_2O \rightarrow 4HNO_2 + 2NH_3$

$3HON=NOH \rightarrow 2NH_2OH + 4NO$

$5HON=NOH \rightarrow 2HNO_3 + 4N_2 + 4H_2O$

- **Propriétés oxydantes**. L'acide hyponitreux et ses sels oxydent les sulfites, les sels stanneux, en se réduisant à l'hydrazine ou hydroxylamine:

$Ag_2N_2O_2 + 2SnCl_2 + 6HCl = 2NH_2OH + 2SnCl_4 + 2AgCl$

$H_2N_2O_2 + 3NaHSO_3 + H_2O = N_2H_4 + 3NaHSO_4$

- **Propriétés réductrices.** En présence d'oxydants forts, l'acide hyponitreux joue le rôle de réducteur, en s'oxydant à acide nitrique :

$5H_2N_2O_2 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 = 10HNO_3 + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'acide hyponitreux forme deux series de sels: des sels neutres, $M_2^{I}N_2O_2$ et sels acides, $M^{I}HN_2O_2$. Ces derniers sont moins stables et passent rapidement en ceux neutres.

Les hyponitrites sont, en général, insolubles, à l'exception ceux des métaux alcalins.

L'hyponitrite de sodium se décompose à 260 ^{0}C avec explosion :

$5Na_2N_2O_2 = 4Na_2O + 2NaNO_3 + 4N_2$

Monoxyde d'azote, NO

L'oxyde NO présente une importance industrielle capitale, bien qu'il ne soit jamais isolé à l'état pur, car il est oxydé immédiatement en oxydes supérieurs.

Préparation

- **Synthèse directe.** Les constituants de l'air, l'azote et l'oxygène, se combinent à la température de l'arc électrique suivant la réaction :

$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO \qquad \Delta H = 87,78$ kJ/mol

Cette réaction n'est pas utilisée industriellement à cause de la grande consommation d'énergie électrique et du faible rendement.

- **Oxydation catalytique de l'ammoniac**. Actuellement, le monoxyde d'azote est obtenu en industrie par l'oxydation catalytique de l'ammoniac sur la base de la réaction :

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O \qquad \Delta H = -581,95$ kJ/mol

Le procédé mis au point par W.Ostwald et R.Bauer (1902) utilise un catalyseur de platine, remplacé dans le procédé BASF par un catalyseur sur la base d'oxyde ferrique activé par des oxydes de chrome et bismuth. À une température de 750 ^{0}C la réaction est presque totale et la chaleur dégagée maintient le catalyseur à l'incandescence.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- **Réduction de l'acide nitrique.** La préparation du monoxyde d'azote au laboratoire consiste à réduire l'acide nitrique par divers réducteurs, tels que : Cu, Hg, Ag, Bi, S, C, SO_2 :

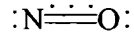
$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$2HNO_3 + 3SO_2 + 2H_2O = 2NO + 3H_2SO_4$$

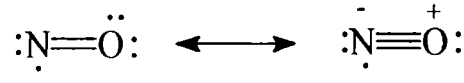
Structure et propriétés physiques

Le monoxyde d'azote est un gaz incolore, difficilement liquéfiable, insoluble dans l'eau. À l'état gazeux il est monomère, paramagnétique, à cause de la présence d'un électron non apparié.

Le moment dipolaire de la molécule gazeuse est très petit (0,16 D), la molécule étant presque apolaire. La distance interatomique est égale à 1,14 Å, très voisine de celle correspondant à la double liaison, de 1,15 Å (la distance pour la liaison simple azote-oxygène est de 1,36 Å, tandis que pour la liaison triple, de 1,05 Å. Sur la base de ces données expérimentales, L.Pauling a admis l'existence d'une liaison à trois électrons, avec une contribution de 0,5 à l'ordre de liaison :



Cette structure résulte de la résonance entre deux structures limites :



Le monoxyde d'azote se liquéfie à -151,8 ^{0}C ; en continuant à le refroidir, on obtient des cristaux bleus, monocliniques (point de fusion égal à -163,6 ^{0}C).

À l'état condensé, le paramagnétisme de la molécule abaisse et elle peut devenir diamagnétique à cause de la dimérisation.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Propriétés chimiques

- **Stabilité de la molécule**

L'oxyde d'azote est un composé instable de point de vue thermodynamique même à température ordinaire, pouvant exploser par amorçage avec du fulminate de mercure. La réaction de dissociation est lente à températures élevées, tandis qu'à la température ordinaire et à pression élevée il peut dismuter :

$$4NO \rightleftharpoons N_2O + N_2O_3$$

- **Propriétés réductrices.** Le monoxyde d'azote agit comme réducteur en présence des oxydants forts, tels que : $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2, $KClO_3$, hypochlorites :

$$K_2Cr_2O_7 + 2NO + 4H_2SO_4 = 2HNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$6KMnO_4 + 10NO + 9H_2SO_4 = 10HNO_3 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$H_2O_2 + NO = NO_2 + H_2O$$

$$3KClO_3 + 5NO + 4H_2O = 5HNO_3 + 3/2Cl_2 + 3KOH$$

Avec l'oxygène, le monoxyde d'azote, dès qu'il entre en contact, donne de la vapeur rouge de dioxyde d'azote:

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad \Delta H = -113{,}46 \text{ kJ/mol}$$

L'élévation de la température déplace l'équilibre vers la gauche. Au-dessus de 620 ^{0}C, sous la pression normale, NO et O_2 peuvent rester mélangés sans donner lieu à la moindre réaction. Au-dessous de cette température, la coloration rouge apparaît.

La présence de traces d'eau paraît cependant indispensable et les deux gaz desséchés longtemps, ne réagissent pas.

L'oxydation du monoxyde d'azote présente plusieurs particularités. C'est probablement la seule réaction connue dont la vitesse décroisse quand la température augmente. C'est pour interpréter ce fait qu'on admet l'existence de la molécule double, N_2O_2, qui réagirait seule :

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2 ; \qquad N_2O_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La vitesse de la deuxième réaction augmente bien avec la température, mais elle est proportionnelle aussi à la concentration en N_2O_2 qui, elle, décroît rapidement compensant ainsi et au-delà, l'augmentation du facteur vitesse.

- **Propriétés oxydantes.** Comme NO est métastable et comme sa décomposition libère une quantité d'énergie importante, il est aussi oxydant.

On peut obtenir avec lui des combustions vives en présence de l'hydrogène, du phosphore, du carbone, de l'ammoniac, de la phosphine :

$2NO + C = N_2 + CO_2$

$10NO + P_4 = 5N_2 + P_4O_{10}$

$2NO + H_2 = 2H_2O + N_2$

Un mélange de monoxyde d'azote et d'hydrogène brûle sans explosion avec une flamme blanche :

$2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2$

Si la réaction est catalysée (par des métaux comme Pt, Rh ou par des hydrures métalliques), on obtient de l'ammoniac :

$2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O$

Tous les métaux ou composés qui se combinent à chaud avec l'oxygène, comme les alcalins, les alcalino-terreux, le cuivre réagissent dans les mêmes conditions sur NO.

L'action oxydante du monoxyde d'azote peut s'exercer aussi en solution. L'hydrogène naissant le réduit à l'hydroxylamine ou à l'ammoniac en solution acide et à l'hyponitrite, en milieu basique :

$2NO + 6H + H_2SO_4 = 2(NH_2OH)\cdot H_2SO_4$

En présence de l'eau, des phénomènes d'oxydo-réduction peuvent intervenir, ce qui conduit aux acides hyponitreux et nitreux :

$4NO + 2H_2O = HON\text{-}NOH + 2HNO_2$

$4NO + H_2O = N_2O + 2HNO_2$

- **Formation de composés nitrosyliques**

Aux propriétés réductrices du monoxyde d'azote se rattachent les réactions où la molécule NO se comporte comme un radical univalent non saturé, appelé **nitrosyle.**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C'est ainsi qu'avec le fluor on obtient le fluorure de nitrosyle, NOF, gaz incolore, avec le chlore, le chlorure de nitrosyle, NOCl, gaz jaune.

Le cation NO^+ possède le même nombre d'électrons que la molécule CO ou CN^- ; on devrait donc lui attribuer une triple liaison entre azote et oxygène :

$$(:N\equiv O:)^+$$

NO peut aussi accepter un électron en devenant anion NO^-.

Les trois formes sous lesquelles peut exister le monoxyde d'azote (NO, NO^+ et NO^-) jouent le rôle de ligands dans des combinaisons complexes.

Ainsi, NO se fixe sur des cations métalliques en formant des cations complexes :

$$NO + Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 5H_2O \rightarrow [Fe^{II}(NO)(H_2O)_5]^{2+} + SO_4^{2-}$$

NO peut remplacer certains groupements dans des ions complexes et former par exemple: $[Fe^{III}(CN)_5(NO)]^{2-}$, l'ion nitroprussiate.

NO donne des dérivés analogues aux métaux carbonyles. Ainsi au $Fe(CO)_5$ correspond le fer-nitrosyle, $Fe(NO)_5$, ou NO peut remplacer CO et former des complexes mixtes, $[Fe(CO)_2(NO)_2]$ ou $[Co(CO)_3(NO)]$, provenu de $Co(CO)_4$, NO étant négatif. Dans le complexe $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ il y a NO^+.

Le monoxyde d'azote forme aussi des composés d'addition dont la stabilité peut varier dans de larges limites.

Par exemple, l'acide chlorhydrique donne à la température de l'air liquide un composé cristallin rouge, $NO \cdot HCl$ ou $(CH_3)_2O \cdot 2NO$ etc.

Les sels minéraux donnent aussi des combinaisons instables colorées : $BiCl_3 \cdot NO$, $2SbCl_3 \cdot NO$, $FeSO_4 \cdot NO$ etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acide nitroxylique, H_2NO_2

On obtient Na_2NO_2 à partir d'une solution de nitrite de sodium anhydre dans l'ammoniac liquide et d'une solution de sodium en ammoniac liquide. On opère à l'abri de l'humidité et de l'air :

$Na + NaNO_2 = Na_2NO_2$

Ce composé est très instable. L'eau, l'oxygène, le dioxyde de carbone le décompose.

$2Na_2NO_2 + 1/2O_2 + H_2O = 2NaNO_2 + 2NaOH$

L'iode en solution éthérique l'oxyde aussi à nitrite :

$Na_2NO_2 + 1/2I_2 = NaI + NaNO_2$

Trioxyde de diazote (Sesquioxyde d'azote), N_2O_3

➢ On l'obtient à l'état liquide en mélangeant des volumes égaux de monoxyde et de dioxyde d'azote et condensant par le froid :

$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 \qquad \Delta H = -10$ kcal/mol

➢ Les réductions de l'acide nitrique par l'anhydride arsénieux, par le cuivre, la saccharose aboutissent à une quantité de N_2O_3 :

$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = N_2O_3 + 2H_3AsO_4$

Tout d'abord il y a formation de NO_2 qui se combine avec NO et donne N_2O_3.

➢ Le dioxyde d'azote liquide, traité vers -20 ^{0}C par la quantité stoéchiométrique d'eau, donne deux couches superposées dont l'inférieure, colorée en bleu-foncé, est de l'anhydride nitreux :

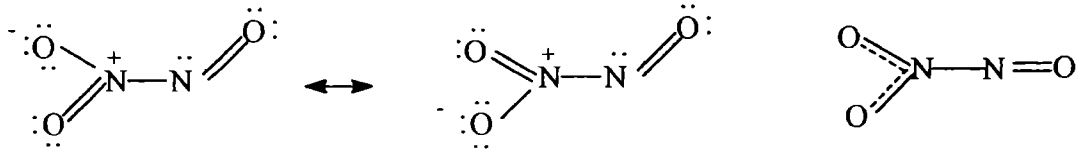
$2N_2O_4 + H_2O = 2HNO_3 + N_2O_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Structure et propriétés physiques

Le trioxyde de diazote a été isolé pur seulement à l'état solide, à basses températures, sous forme descristaux colorés en bleu indigo foncé. Le solide fond à -103 ^{0}C, en donnant un liquide bleu. Quand on approche au point d'ébullition (3,5 ^{0}C), il se décompose, en émettant de la vapeur brune-rougéâtre, à cause de la formation de NO et NO_2.

On a attribué à la molécule une structure asymétrique, résultée de la résonance entre deux structures limites. Les longueurs des liaisons valent : d_{N-N} = 1,18 Å et d_{N-O} = 1,85 Å.



En réalité, N_2O_3 est constitué par la réunion d'une molécule de NO et une autre de NO_2 par une liaison σ, réalisée par le couplage des électrons non-appariés de chaque molécule.

Propriétés chimiques

Le trioxyde de diazote possède les propriétés chimiques de NO et NO_2, c'est-à-dire qu'il peut se comporter comme oxydant et aussi comme réducteur.

Ainsi, le dioxyde de soufre le réduit à oxyde de diazote.

L'oxygène l'oxyde, à partir de -100 ^{0}C, avec formation de dioxyde d'azote. Avec l'ozone, la réaction est plus rapide et le mélange brûle avec une flamme bleue, due à la formation de NO_3.

En outre, c'est un vrai anhydride : dans la réaction avec l'eau il donne de l'acide nitreux :

$$N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_2$$

Les solutions alcalines absorbent quantitativement le mélange gazeux NO + NO_2 à l'état de nitrite :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$

En contact avec les acides minéraux concentrés, comme : H_2SO_4, H_2SeO_4, $HClO_4$, HBF_4, le trioxyde de diazote donne des sels de nitrosyle, $(NO)HSO_4$, $(NO)HSeO_4$, $(NO)ClO_4$. L'absorption dans l'acide sulfurique concentré est presque quantitative et donne hydrogénosulfate de nitrosyle :

$2H_2SO_4 + N_2O_3 = 2(NO)HSO_4 + H_2O$

Acide nitreux, HNO_2

Préparation

L'acide nitreux n'est connu qu'en solution très diluée. On peut l'obtenir par la réaction de son anhydride, N_2O_3, avec l'eau, à 0 ^{0}C ; l'acide nitreux ainsi obtenu se transforme en temps en acide nitrique, en libérant l'oxyde d'azote :

$3HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2NO + H_2O$

Une solution aqueuse d'acide nitreux est obtenue couramment par l'action de l'acide sulfurique sur les nitrites de sodium ou de baryum ou de l'acide chlorhydrique sur le nitrite d'argent :

$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2$

$AgNO_2 + HCl = AgNO_2 + HNO_2$

En réduisant l'acide nitrique par NO ou en l'électrolysant il y a formation de HNO_2 :

$HNO_3 + 2NO + H_2O \rightleftharpoons 3HNO_2$

Propriétés physiques et structure

L'acide nitreux est un acide monobasique faible, mais plus fort que l'acide acétique. Il est stable seulement en solutions diluées, au-dessous de 5 ^{0}C :

$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+$ $\qquad K = 6 \cdot 10^{-4}$ à 0 ^{0}C

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

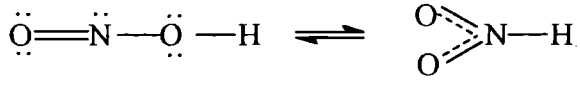
Son instabilité trop grande n'a pas permis de determiner ses chaleurs de neutralisation. Il est déplacé par d'autres acides faibles. Par exemple, le dioxyde de carbone, sous une pression de 40 à 50 atm, mis au contact d'une solution de nitrite de sodium, donne lieu à une réaction d'équilibre dans laquelle une faible proportion de HNO_2 est libérée :

$$NaNO_2 + H_2CO_3 \rightleftharpoons NaHCO_3 + HNO_2$$

Comme l'acide nitreux se décompose, l'équilibre se déplace vers la droite. Il y aura une accumulation dans la phase gazeuse.

De point de vue structural, l'acide nitreux peut présenter deux isomères *cis-trans*, le dernier, représenté ci-dessous, étant le plus stable :

On a admis aussi une tautomérie entre la forme normale, hydroxy (I) et la forme nitro (II), oxydante; $d_{N-O} = 1,24$ Å et $d_{O-H} = 0,98$ Å.



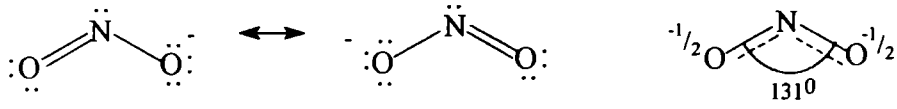
I II

À ces deux formes correspondent deux séries d'esters organiques : O=N-O-R, les nitrites d'alcoyles proprement dits et R-NO_2, les dérivés nitrés.

On retrouve également les deux formes structurales dans les complexes : forme *nitrito* –O-NO et la forme *nitro* –NO_2. On connaît ainsi des nitritocomplexes, comme $[Coen_2(ONO)_2]^+$, colorés en jaune-clair et nitrocomplexes, tel que $[Coen_2(NO_2)_2]^+$, colorés en rouge-orange.

L'ion nitrite a une structure angulaire symétrique, avec les distances N-O égales à 1,13 Å et l'angle O-N-O de 131^0, ce qui implique une hybridation sp^2 et une résonance entre deux structures limites :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Propriétés chimiques

L'acide nitreux correspondant à un degré d'oxydation intermédiaire, se comporte comme oxydant et aussi comme réducteur. La nature de son action dépend naturellement du système antagoniste, mais aussi du pH et de la température.

- **Propriétés oxydantes**

Quand l'acide nitreux agit comme oxydant, il se transforme généralement en oxydes inférieurs d'azote ou même en azote ; parfois on arrive jusqu'à l'état d'ammoniac ou d'hydroxylamine :

$3Zn + 5NaOH + NaNO_2 + 6H_2O = NH_4OH + 3Na_2[Zn(OH)_4]$

$HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O$

$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ = I_2 + 2NO + 2H_2O$

L'hydrogène sulfuré peut réduire l'acide nitreux à N_2O ou, s'il est en excès, à NH_2OH ou NH_3 :

$6HNO_2 + 2H_2S = 3N_2O + 2H_2SO_3 + 3H_2O$

$HNO_2 + 2H_2S = 2S + NH_2OH + H_2O$

Les sels de Fe(II), de Mn(II), Sn(II), Ti(III), les arsénites (AsO_3^{3-}) sont oxydés en milieu acide :

$Fe^{2+} + HNO_2 + H^+ = Fe^{3+} + NO + H_2O$

Les réactions d'oxydation de l'acide nitreux sur les dérivés hydrogénés de l'azote présentent un intérêt particulier. Tous les composés qui contiennent le groupement NH_2 (ammoniac, amines, amides, hydroxylamine) subissent un processus de *diazotation* :

$N_2H_4 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O$

L'acide nitreux agit sur l'acide azothydrique en milieu d'acide acétique et libère de l'azote et de l'oxyde de diazote :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$HN_3 + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$

L'hydroxylamine est oxydée jusqu'à l'acide hyponitreux :

$NH_2OH + HNO_2 \rightarrow HON=NOH + H_2O$

Les amines aromatiques, à basses températures, sous l'action de l'acide nitreux, forme un intermédiaire diazoïque qui se décompose en azote et phénol :

$R\text{-}NH_2 + HNO_2 \rightarrow R\text{-}N=N\text{-}OH + H_2O$; $R\text{-}N=N\text{-}OH \rightarrow N_2 + R\text{-}OH$

- **Propriétés réductrices**

L'acide nitreux peut également agir comme réducteur, en passant à l'état d'acide nitrique.

Ainsi, l'oxygène le transforme à HNO_3 par l'intermède du NO_2 :

$2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons NO_2 + NO + H_2O$

$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

$N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2$

L'acide nitreux peut réduire l'ozone, l'eau oxygénée, les halogènes (l'iode seulement à l'état fondu, à chaud) le permanganate de potassium, le dichromate de potassium, le dioxyde de manganèse etc :

$HNO_2 + H_2O_2 = HNO_3 + H_2O$

$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O$

$3HNO_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3HNO_3 + 4H_2O$

$HNO_2 + MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + HNO_3 + H_2O$

Nitrites

La faiblesse relative de l'acide nitreux rend impossible la formation de la plupart des sels derivés des bases faibles. On connaît donc seulement les sels des métaux alcalins, alcalino-terreux, des nitrites insolubles comme ceux d'argent et de Hg_2^{2+}, des nitrites de zinc et de cadmium et des nitrites de métaux trivalents (Fe, Cr, Al).

On peut préparer les nitrites alcalins en faisant barboter un mélange de NO et de l'air (4/5 en volumes) dans de la soude ou de la potasse caustique :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$4NO + (O_2 + 4N_2) + 4NaOH = 4NaNO_2 + 2H_2O + 4N_2$

Dans l'industrie, on préfère opérer par décomposition pyrogénée des nitrates. Le nitrite de sodium est le seul qu'on prépare d'une manière courante. Il est beaucoup plus stable à la chaleur que le nitrate :

$NaNO_3 \xrightarrow{1000^0C} NaNO_2 + 1/2O_2$

Le plomb métallique s'empare de l'oxygène dès la température de fusion du nitrate :

$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO$

Le nitrite de sodium fondu (p.f. = 271 ^{0}C) se sépare avec facilité de l'oxyde de plomb.

Les nitrites sont incolores ou présentent une faible coloration jaune. Ceux des métaux alcalins et des métaux nobles sont anhydres, tandis que ceux des métaux alcalino-terreux sont hydratés.

Les nitrites des métaux alcalins, sauf celui de lithium, fondent sans décomposition ; ceux du lithium, des métaux alcalino-terreux et des métaux de transition se décomposent par chauffage entre 75 et 220 ^{0}C. Les nitrites d'argent et de mercure se décomposent avec séparation du métal :

$2AgNO_2 = AgNO_3 + Ag + NO$

Les nitrites solubles dans l'eau hydrolysent, la solution devenant alcaline :

$3MNO_2 + H_2O = MNO_3 + 2NO + 2MOH$

Le nitrite de sodium est utilisé en industrie pour préparer des matières colorantes et comme mordant pour la teinture. On l'utilise aussi comme conservateur pour la viande (E 250).

Composés de nitrosyle

Ces composés, dont nous avons signalé l'existance à « Monoxyde d'azote », correspondent au même degré d'oxydation que l'acide nitreux dont ils dérivent.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les halogénures de nitrosyle, NOX, sont en fait des halogénures de l'acide nitreux et peuvent être obtenus par l'action directe de l'halogénure d'hydrogène sur N_2O_3 en présence de P_2O_5 :

$$N_2O_3 + 2HCl = 2NOCl + H_2O$$

ou par la réaction :

$$KNO_2 + PCl_5 = NOCl + POCl_3 + KCl$$

Il est plus simple, comme on a déjà vu, de combiner directement NO et le chlore (à 40 °C, en présence de charbon actif) ou le brome (vers -50 °C).

Le chlorure de nitrosyle est un gaz incolore, suffocant, qui condense à -5,8 °C en donnant un liquide rougeâtre ; p.f. = -64 °C. Il se dissocie seulement à hautes températures :

$$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$$

Le caractère électropositif du radical NO se manifeste également par l'existence des sels acides, tel que $(NO)HSO_4$, sulfate acide de nitrosyle et d'autres composés analogues tels le perchlorate de nitrosyle, $NOClO_4$, le pyrosulfate de nitrosyle, $(NO)_2S_2O_7$, le fluoroborate de nitrosyle, $NOBF_4$.

Dioxyde d'azote, NO_2

Préparation

Le dioxyde d'azote se prépare au-dessous de 170 °C, car au-delà de cette température il est instable. On peut l'obtenir par plusieurs méthodes :

- **L'oxydation du monoxyde d'azote.** À 150 °C, l'oxydation de NO est complète. À basses températures, vers 0 °C, c'est le dimère, N_2O_4 qui se forme.

On peut conclure que le dioxyde d'azote se forme aux dépens de NO chaque fois que cet oxyde apparaîtra à basse température en présence d'oxygène en excès.

- **La décomposition thermique des nitrates.** Les nitrates, sauf ceux de Na, K, Rb, Cs, se décomposent avec dégagement de NO_2 :

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 1/2O_2 + 2NO_2$$

$$AgNO_3 = Ag + 1/2O_2 + NO_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• **La réduction de l'acide nitrique.** L'acide nitrique peut-être réduit à dioxyde d'azote par des métaux (Cu, Hg, Ag), par des métaloïdes (S, C) ou par des composés comme SO_2, nitrite alcalin, amidon, formaldéhyde :

$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

$SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$

$MNO_2 + 2HNO_3 = MNO_3 + 2NO_2 + H_2O$

En industrie, on prépare des quantités importantes de dioxyde d'azote par l'oxydation catalytique de l'ammoniac, pour la préparation de l'acide nitrique.

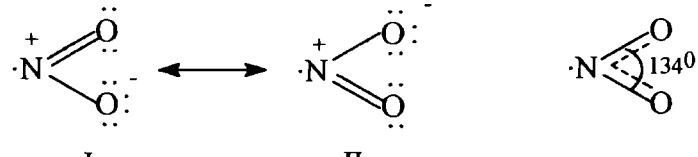
Structure et propriétés physiques

Dans des conditions modérées de température et de pression, le dioxyde d'azote est un liquide extrêmement volatil (p.e. = 21,1^{0}C) et facilement solidifiable (il se solidifie à -11,2^{0}C). Le gaz est plus lourd que l'air, n'entretient pas la combustion, présente une odeur douceâtre et est un poison violent.

Sa couleur varie avec la température sous ses trois états physiques. La vapeur de NO_2 est colorée en jaune ; la couleur s'enfonce peu à peu quand la température s'élève et devient rouge-brune à 150^{0}C. À température plus élevée, la teinte s'éclaircit, à cause de la décomposition : $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$

Le liquide obtenu par le refroidissement du gaz au-dessous de 21^{0}C a une couleur jaune-orange, qui pâlit progressivement pour devenir incolore lorsqu'on aboutit à -20 ^{0}C. Les cristaux obtenus au-dessous de cette température sont d'un jaune pâle et incolores à -50 ^{0}C où il n'y a que N_2O_4.

La molécule NO_2 présente une structure angulaire symétrique, avec les distances N-O égales à 1,19 Å, résultant de la résonance entre deux structures mésomères:



I II

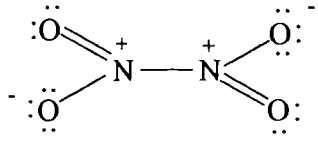
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

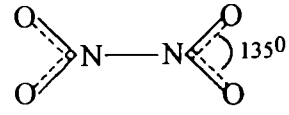
La présence d'un électron non apparié à l'atome d'azote confère à la molécule un comportement de radical libre. Cependant, le paramagnétisme, la couleur de la vapeur et la capacité de dimérisation sont dues aussi à cet électron impair. Le monomère NO_2 n'existe qu'au-dessus de 150 ^{0}C ; au-dessous de cette température il y a l'équilibre :

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

Le phénomène s'intensifie avec l'abaissement de la température, à l'état solide existant seulement le dimère, N_2O_4, diamagnétique.

La structure du dimère est plane, symétrique, avec la distance N-N égale à 1,75Å et les liaisons N-O équivalentes et égales à 1,9Å :





Propriétés chimiques

- **Propriétés oxydantes**. Le dioxyde d'azote agit comme oxydant, en se réduisant d'habitude aux oxydes inférieurs ou à l'azote. Ainsi, le soufre, le carbone, le phosphore, préalablement enflammés, continuent à brûler dans le dioxyde d'azote :

$$S + 2NO_2 = SO_2 + 2NO$$

L'hydrogène fournit de l'azote (en présence du platine spongieux) :

$$2NO_2 + 4H_2 = N_2 + 4H_2O$$

Les métaux tels Na, K sont attaqués à froid, tandis que des autres, comme Zn, Cu, Hg, Ag réagissent entre 250 et 300 ^{0}C avec formation d'oxydes ou des nitrates :

$$2Hg + NO_2 = 1/2N_2 + 2HgO$$

Les hydracides gazeux (excepté HF), l'hydrogène sulfuré, le monoxyde de carbone sont aussi oxydés :

$$2HX + NO_2 = NO + X_2 + H_2O$$

$$CO + NO_2 = CO_2 + NO$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$H_2S + NO_2 = S + NO + H_2O$

Les dérives halogénés du phosphore sont oxydés à chaud :

$PCl_3 + NO_2 = POCl_3 + NO$

- **Propriétés réductrices.** Le dioxyde d'azote peut être oxydé partiellement à l'anhydride nitrique par des éfleuves électriques et totalement par l'ozone :

$O_3 + 2NO_2 = N_2O_5 + O_2$

- **Comportement d'anhydride mixte**. Le dioxyde d'azote est un anhydride mixte des acides nitreux et nitrique :

$N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + HNO_3$

L'acide nitreux évolue ensuite et les réactions se compliquent :

$2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$

$3HNO_2 \rightleftharpoons 2NO + HNO_3 + H_2O$

NO, très peu soluble dans l'eau, forme des bulles incolores qui, au contact de l'air, donnent de la vapeur rouge.

En remplaçant l'eau par une solution alcaline, on obtient quantitativement du nitrate et du nitrite :

$N_2O_4 + 2KOH = KNO_3 + KNO_2 + H_2O$

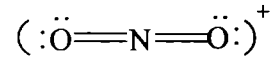
- **Formation des composés d'addition**. Le dioxyde d'azote forme des composés d'addition bien définis qui se dissocient par chauffage, quelques uns (ceux organiques) avec explosion. On connaît ainsi : $N_2O_5 \cdot N_2O_4 \cdot H_2O$ ($2HNO_3 \cdot N_2O_4$), $PF_5 \cdot N_2O_4$, $2SbF_5 \cdot N_2O_4$.

Les oxydes métalliques réagissent avec N_2O_4 liquide en formant soit des nitrates, soit des composés d'addition, tels que $Mg(NO_3)_2 \cdot NO_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2NO_2$.

Sels de nitryle

La molécule NO_2 tend à perdre son électron non-apparié pour donner le cation NO_2^+ (ion nitryle ou nitronium) qui possède une structure symétrique et linéaire :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Ce cation joue un rôle prépondérant dans les réactions de nitration et d'oxydation en tant qu'accepteur d'un électron.

On connaît des halogénures de nitryles NO_2X (X = F, Cl, Br ou même ClO_4).

Le fluorure de nitryle, NO_2F, est obtenu comme une masse cristalline blanche par la réaction du fluor sur NO à la température de l'oxygène liquide:

$4NO + F_2 = 2NO_2F + N_2$

À température ordinaire, il est un gaz incolore, fumant et irritant. L'eau le décompose quantitativement :

$NO_2F + H_2O = HF + HNO_3$

Pentaoxyde de diazote, N_2O_5

C'est St. Claire Deville qui l'a obtenu pour la première fois en traitant le nitrate d'argent par un courant de chlore à 70 ^{0}C :

$2AgNO_3 + Cl_2 = 2AgCl + N_2O_5 + 1/2O_2$

Le procédé le plus pratique est celui de déshydratation de l'acide nitrique par P_2O_5 (procédé de Berthollet) :

$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$

Structure et propriétés physiques et chimiques

À température ordinaire, le pentaoxyde de diazote se présente sous forme de cristaux incolores, brillants. Il est stable au-dessous de 10 ^{0}C et à l'obscurité. Lorsqu'on le chauffe lentement, il fond vers 30 ^{0}C, mais en subissant une décomposition partielle de sorte que le liquide obtenu soit un mélange de N_2O_4 et N_2O_5. Parfaitement pur et chauffé assez rapidement, il sublime sans fondre.

À l'état gazeux, le pentaoxyde de diazote se présente sous forme de molécules, de structure symétrique, confirmée par diffraction d'électrons et le spectre d'absorption dans l'infrarouge :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$d_{N\text{-}O\ (central)} = 1{,}30$ Å; $d_{N\text{-}O\ (terminal)} = 1{,}20$ Å

À l'état solide, on admet une structure ionique : $NO_2^+NO_3^-$ (nitrate de nitrile).

Déliquescent à l'air, il se transforme rapidement en acide nitrique :

$N_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 \qquad \Delta H = -17{,}9$ kcal/mol

Il se dissout en acide nitrique et en abaisse fortement la température de congélation. Le liquide saturé en contient 30 % et se solidifie à -60 ^{0}C et correspond au composé d'addition : $N_2O_5 \cdot 6HNO_3$.

N_2O_5 est un agent d'oxydation et de nitration.

Le carbone, le phosphore, le potassium chauffés, brûlent vivement dans le N_2O_5 liquide. L'iode est transformé en I_2O_5.

Les réactions avec CrO_3 et V_2O_5 se produisent même à -60 ^{0}C avec formation de nitrate de chromyle et nitrate de vanadyle, respectivement :

$CrO_3 + N_2O_5 = CrO_2(NO_3)_2$

$2V_2O_5 + 6N_2O_5 = 4VO(NO_3)_3$

Beaucoup de substances organiques sont oxydées et nitrées ; avec la naphtaline la réaction conduit à explosion.

N_2O_5 forme des composés d'addition, tels que : $4SO_3 \cdot N_2O_5$, $5SO_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot 2H_2O$.

Acide nitrique, HNO_3

Préparation

J.R. Glauber (1658) a préparé l'acide nitrique pour la première fois par l'action de l'acide sulfurique sur le salpêtre (*Spiritus nitri fumans Glauberi*).

Cette méthode commence à être appliquée à l'échelle industrielle au XIX^{ème} siècle (procédé de F. Valentiner). La réaction découle en deux étapes :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$H_2SO_4 + MNO_3 \rightleftharpoons MHSO_4 + HNO_3$ (1)

$MHSO_4 + MNO_3 \rightleftharpoons M_2SO_4 + HNO_3$ (2)

En chauffant le mélange réactionnel à 80 ^{0}C, on obtient du sulfat acide, conformément à la réaction (1). La deuxième réaction se produit seulement au-dessus de 200 ^{0}C, température à laquelle l'acide nitrique se dissocie partiellement :

$4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$

Le dioxyde d'azote ainsi formé se dissout dans l'acide nitrique, en résultant un acide coloré en jaun-brun, appelé *acide nitrique fumans.*

Sur cette voie, on obtient au présent 5-10 % de la production mondiale d'acide nitrique.

La préparation actuelle de l'acide nitrique dans l'industrie utilise les oxydes inférieurs de l'azote, où domine le monoxyde d'azote. Le procédé comporte trois étapes :

1. l'obtention du monoxyde d'azote par l'oxydation catalytique de l'ammoniac ;
2. l'oxydation du monoxyde d'azote à dioxyde d'azote ;
3. l'absorption du dioxyde d'azote en eau.

1. L'oxydation de l'ammoniac, en présence d'un catalyseur en platine (procédé W. Ostwald, 1901) conduit à monoxyde d'azote :

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ $\Delta H = -581,95$ kJ/mol

Le procédé BASF remplace le platine par un catalyseur sur la base d'oxyde de fer(III) activé par des oxydes de chrome et de bismuth. À une température d'environ 750 ^{0}C, la transformation de l'ammoniac en NO est pratiquement totale. Une température plus élevée favorise des réactions indésirables qui conduisent à N_2O ou N_2 (voir « Ammoniac »).

2.L'oxydation du monoxyde d'azote à dioxyde d'azote se produit sous l'action de l'oxygène de l'air, suivant la réaction :

$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ $\Delta H = -113,46$ kJ/mol

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La température optimale étant 100 ^{0}C, NO_2 obtenu doit être refroidi immédiatemnt pour empêcher sa décomposition.

3.L'absorption du dioxyde d'azote en eau conduit à un mélange d'acide nitrique et acide nitreux :

$$2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2$$

Comme l'acide nitreux est instable et se transforme en acide nitrique :

$$3HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2NO + H_2O$$

la réaction globale peut s'écrire :

$$3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO \qquad \Delta H = -136{,}06 \text{ kJ/mol}$$

On obtient ainsi un acide au maximum 50-60 %. L'acide dilué peut-être concentré par simple distillation jusqu'à 68,4 %, qu'on utilise habituellement.

Pour atteindre une concentration plus élevée, qui est indispensable pour les nitrations organiques, il est nécessaire de mélanger l'acide avec 5 à 7 fois son poids d'acide sulfurique à 93 ou 95 % avant de procéder à une distillation qui donne HNO_3 94%.

Structure et propriétés physiques

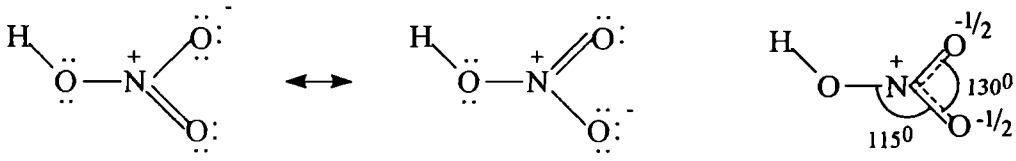
L'acide nitrique est un liquide incolore, visqueux, qui bout à 84,1 ^{0}C et se solidifie à -41,6 ^{0}C, en formant des cristaux blancs.

Au bout de peu de temps, l'acide se colore en jaune à cause de la décomposition :

$$2HNO_3 = N_2O_4 + H_2O + 1/2O_2$$

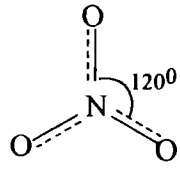
À l'état gazeux, la molécule HNO_3 présente une structure plane, résultée de l'hybridation sp^2 des orbitales de valence de l'azote. La diffraction électronique montre que les deux liaisons N-O sont égales entre elles et égales à 1,24 Å mais plus courtes que la liaison N-OH, de 1,45 Å. Cette structure peut-être représentée comme le résultat de la résonance entre deux structures limites :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



À l'état liquide et aussi à l'état solide les molécules HNO_3 sont associées par des liaisons hydrogène.

L'ion NO_3^-, isoélectronique à l'ion CO_3^{2-}, a une structure plane triangulaire, symétrique, tous les angles de valence étant égales à 120 ^{0}. Outre les trois liaisons σ N-O, il y a une liaison $\pi(pp)$ délocalisée sur quatre centres :



Propriétés chimiques

Les propriétés de l'acide nitrique peuvent être classées en trois groupes :

- un monoacide fort, mais volatil et assez peu stable ;
- un oxydant fort ;
- un agent de nitration en chimie organique.

- **Fonction acide**. En solution étendue ou de concentration moyenne, l'acide nitrique est totalement dissocié en H^+ et NO_3^-. En milieu très concentré cette dissociation régresse et, dans l'acide anhydre, il y a des ions $H_2NO_3^+$ et NO_3^- :

$$2HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

ce qui explique la conductibilité électrique de l'acide.

La réaction de l'acide nitrique sur les bases fortes dégage 13,7 kcal/mol.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- **Propriétés oxydantes**. L'acide nitrique est un oxydant fort, même à froid et en solutions diluées. D'après la nature du réducteur, HNO_3 passe soit en oxydes inférieurs, soit en acide nitreux ou même en ammoniac :

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O \qquad E^0 = 0,96 \text{ V}$$

$$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O \qquad E^0 = 0,803 \text{ V}$$

$$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O \qquad E^0 = 0,94 \text{ V}$$

L'acide nitrique réagit sur les **métaux** excepté Pt, Rh, Ir et Au. Le type des produits dépend de plusieurs facteurs: nature, pureté et structure du métal, concentration et température de l'acide, solubilité du nitrate dans le liquide, influence catalytique de la vapeur nitreuse.

L'attaque de l'acide sur les métaux présente deux aspects : l'oxydation suivie par salification ou déplacement de l'hydrogène suivie par la réduction de l'acide. Parfois, l'oxydation superficielle provoquée par l'acide concentré donne lieu au phénomène de passivité. Il consiste en formation d'une pellicule protectrice d'oxyde qui empêche l'attaque ultérieure de l'acide.

Donc, l'acide nitrique agit sur les métaux situés avant l'hydrogène dans la série des potentiels électrochimiques, mais le dégagement d'hydrogène se produit seulement quand on opère avec un acide très dilué. D'habitude, l'acide nitrique est partiellement réduit et il se forme des oxydes d'azote.

Les métaux situés après l'hydrogène (Cu, Ag, Hg) réduisent l'acide nitrique :

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

L'acide nitrique dissout l'argent mais pas l'or. Sur cette base on utilise l'acide nitrique pour séparer l'or de l'argent.

Il y a des métaux tels que le fer, le chrome, le nickel, le cobalt qui sont attaqués par l'acide nitrique dilué mais deviennent passifs lorsque l'acide est concentré. L'aluminium n'est attaqué ni par l'acide nitrique dilué, ni par celui concentré. C'est sur cette propriété qu'on utilise les récipients en aluminium pour le transport de l'acide nitrique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les métaux nobles sont attaqués par un mélange formé d'une part d'acide nitrique concentré et trois parts d'acide chlorhydrique concentré, connu sous le nom de l'eau royale. Son action oxydante très forte est due au chlore et au chlorure de nitrosyle formés :

$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$

$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$

L'acide nitrique réagit comme oxydant sur plusieurs non-métaux (C, S, P, As, I_2) en les transformant en oxyacides correspondants :

$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$

$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$

$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$

Les oxides inférieurs sont transformés en oxides supérieurs, les sels ferreux, stanneux, titaneux, en sels supérieurs.

Les composés hydrogénés, tels que l'hydrogène sulfuré, la phosphine, l'ammoniac sont fortement oxydés par l'acide nitrique :

$H_2S + 2HNO_3 = 2NO_2 + S + 2H_2O$

$H_2S + 8HNO_3 = 8NO_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$

Les acides inférieurs sont transformés en acides aux états supérieurs d'oxydation :

$3H_3AsO_3 + 2HNO_3 = 3H_3AsO_4 + 2NO + H_2O$

Un grand nombre de composés organiques subissent, sous l'action de l'acide nitrique, une oxydation souvent catalysée par les traces de produits nitreux et qui devient autocatalytique. Ainsi, l'aldéhyde formique, l'acide formique sont détruits. Mais si l'oxydation est incomplète, la fonction alcool et surtout celle aldéhydique ou cétonique et même carboxylique apparaissent fréquemment. Exemples : l'alcool éthylique est transformé en glyoxal, la lactose en acide mucique.

Le mélange sulfonitrique joue le rôle d'agent de nitration ; l'acide sulfurique retient l'eau qui se forme dans la réaction.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nitrates

Les sels de l'acide nitrique, appelés *nitrates*, sont tous solubles dans l'eau. La plupart d'eux sont des substances cristallines, incolores dans le cas des métaux des groupes principaux et colorées pour les métaux de transition.

Les nitrates des métaux alcalins, sauf le nitrate de lithium, peuvent être fondus : celui de potassium, par exemple, à 336 ^{0}C, celui de sodium, à 308 ^{0}C. Au-dessus de 500^{0}C, il y a formation de nitrites :

$NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + 1/2O_2$

Le nitrate de lithium et ceux des métaux en états d'oxydation II et III passent par chauffage en oxydes, avec dégagement de dioxyde d'azote et d'oxygène :

$Ca(NO_3)_2 \rightarrow CaO + 2NO_2 + 1/2O_2$

Les nitrates des métaux nobles donnent, à la calcination, le métal :

$AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + 1/2O_2$

Les nitrates des métaux alcalins sont anhydres, tandis que les autres sont hydratés avec un nombre variable de molécules d'eau (de 0,5 jusqu'à 9). Par exemple, il y a des nitrates du type $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) ou $M(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (M = Fe, Al, Cr et terres rares).

On connaît aussi des **nitrates basiques**, résultés par l'hydrolyse de certains nitrates métalliques : de Sb, Bi, Ti, Zr, V, Au, Hg(I), Hg(II), ou par l'action des hydroxydes alcalins sur les nitrates simples :

$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons Bi(NO_3)_2(OH) + HNO_3$

$Pb(NO_3)_2 + KOH = Pb(OH)NO_3 + KNO_3$

Les **nitrates doubles**, $2M^{III}(NO_3)_3 \cdot 3M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ où M^{III} = Bi ou terres rares et M^{II} = Mg, Zn, Co, Ni, Cd, Cu, Fe, analogues aux aluns, peuvent être formulés comme complexes : $M_3^{II}[M^{III}(NO_3)_6]_2 \cdot 24H_2O$. D'ailleurs, l'anion nitrate est un ligand très convenable pour réaliser des combinaisons complexes, car il peut coordiner monodenté, mais aussi bidenté, avec formation d'un cycle tétraatomique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Due à leur propriété de céder de l'oxygène par échauffement, les nitrates agissent comme oxydants à l'état fondu :

$3KNO_3 + 5Na_2CO_3 + Cr_2(SO_4)_3 = 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 5CO_2 + 3Na_2SO_4$

$2KNO_3 + 2Na_2CO_3 + MnSO_4 = Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + 2CO_2 + Na_2SO_4$

Les nitrates alcalins intimement mélangés au soufre et au charbon constituent la poudre noire qui a été longtemps le seul explosif connu. À ce but, on préfère le nitrate de potassium qui n'est pas hydroscopique. La composition de la poudre noire est : 75 % KNO_3, 10 % S et 15 % C. La réaction qui y se produit est la suivante :

$2KNO_3 + 3C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S$

Utilisations

Les nitrates de sodium, de potassium et d'ammonium sont utilisés comme engrais chimiques. Le nitrate de potassium est un engrais très précieux, car il contient deux éléments essentiels pour les plantes : le potassium et l'azote.

Le nitrate d'ammonium est aussi très utilisé, parce qu'il possède deux avantages principaux : d'une part une forte teneur en azote (35 % en masse) et d'autre part de contenir l'élément azote sous deux formes différentes NH_4^+ et NO_3^-. L'ion nitrate est assimilable directement par les plantes et agit donc comme un engrais rapide. L'ion ammonium par contre agit comme un engrais lent puisqu'il doit d'abord être oxydé en nitrite puis nitrate sous l'action de bactéries présentes dans le sol.

Le nitrate de potassium est utilisé aussi comme conservant alimentaire, dans l'industrie du verre, à la fabrication des allumettes et des explosifs.

Trioxyde d'azote, N_2O_6

L'action de l'étincelle sur un mélange refroidi d'azote et d'oxygène conduit à peroxyde. On l'obtient aussi en faisant passer dans un ozoniseur en verre un mélange de N_2O_4 et d'oxygène. Il se décompose rapidement en N_2O_5, puis en NO_2 et oxygène. Il présente des propriétés oxydantes, à cause de la présence du groupement peroxo.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acide peroxonitrique, HNO_4

En ajoutant, avec précautions, du peroxyde de potassium à une solution concentrée de nitrate de potassium, on obtient un liquide fortement alcalin précipitable par l'alcool, qui est le pernitrate de potassium :

$KNO_3 + K_2O_2 = KNO_4 + K_2O$

En solution aqueuse ce sel se décompose :

$KNO_4 + H_2O = KNO_3 + H_2O_2$

L'acide pur a été obtenu en dissolvant de l'anhydride nitrique dans l'eau oxygénée : $N_2O_5 + H_2O_2 = HNO_4 + HNO_3$

L'acide est un liquide instable, explosif ; son odeur rappelle celle du chlorure de chaux. Il présente des propriétés oxydantes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.3. PHOSPHORE

Historique

Le phosphore a été découvert en 1669 par un alchimiste de Hambourg, Hennig Brand, qui cherchait à extraire la *pierre philosophale* de l'urine humaine. Le phosphore résultait de l'action du carbone sur le métaphosphate de sodium, contenu dans les urines. Plus tard, Johann Kunckel (1638-1703) parvint à la fin du dix-huitième siècle à le préparer à partir des os. Le phosphore rouge fut découvert par Schretter. En 1771, Carl Wilhelm Scheele (1747-1786), chimiste suédois, trouva aussi le moyen de l'extraire des os calcinés. A.L. Lavoisier l'a considéré, pour la première fois, comme un élément.

Le phosphore doit son nom à la lumière qu'il émet par oxydation lente, spontanée, à la température ordinaire.

État naturel

Le phosphore est largement répandu dans la nature : c'est le onzième élément le plus abondant parmi les éléments de la croûte terrestre (0,12%).

À cause de sa grande affinité pour l'oxygène, il existe dans la nature seulement à l'état combiné, dans de nombreux minéraux, comme :

- phosphates et fluorophosphates d'aluminium, de calcium, de fer ou de manganèse, tels que : **la chloroapatite, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$** (le chlore peut être remplacé par fluor dans la **fluoroapatite** ou par OH dans **l'hydroxyapatite**) et **la wagnérite, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot MgF_2$.**

On le trouve également, mais de façon moins courante, combiné avec les terres rares, l'uranium ou le plomb dans des minéraux comme : **la monazite, (La, Ce)PO_4, la xénotime, YPO_4, le pyromorphite, $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$.**

- phosphorites (phosphates impurs), qui résultent de l'action des agents atmosphériques (CO_2, H_2O) sur l'apatite.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les guanos, provenant de la putréfaction des déjections et des cadavres des oiseaux marins, contiennent des phosphates de calcium et de magnésium, mais aussi de l'acide oxalique.

On rencontre aussi du phosphore dans les eaux de drainage et les sols, soit à l'état de sels minéraux, soit sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol.

Le phosphore constitue la majeure partie des os. Il intervient dans le métabolisme des êtres vivants, l'acide adénosinetriphosphorique étant l'agent de transport de l'énergie au niveau des cellules.

Préparation

Le phosphore est obtenu exclusivement en industrie, mais ce n'est qu'à partir de 1838 qu'il commença à être préparé industriellement. On connaît trois procédés d'obtention du phosphore :

- Procédé de K.W. Scheele ou de J. Pelletier. On brûle les os au rouge vif ; la cendre est recueillie et pulvérisée. Elle contient le phosphore sous forme de phosphate tricalcique, insoluble dans l'eau, qu'on doit transformer en métaphosphate réductible. Pour cela, on délaye la cendre dans l'eau chaude et on y ajoute de l'acide sulfurique en quantité calculée pour transformer le phosphate tricalcique en phosphate monocalcique soluble :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

On évapore ensuite le liquide à consistence sirupeuse et on le mêle avec du charbon de bois :

$$Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$$

$$3Ca(PO_4)_2 + 10C = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10CO$$

La distillation du phosphore commence vers 750 ^{0}C et est terminée entre 1100 et 1200 ^{0}C. La vapeur est condensée sous l'eau. Le procédé n'est pas économique.

- Procédé de Coignet. Il consiste dans le traitement par l'acide chlorhydrique dilué des os dégraissés. Le phosphate passe en solution sous forme de sel

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

monocalcique que l'on précipite sous forme de phosphate monoacide de calcium par addition de chaux :

$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + Ca(H_2PO_4)_2$

$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaHPO_4 + 2H_2O$

Traité par l'acide sulfurique, $CaHPO_4$ donne du sulfate de calcium insoluble et de l'acide phosphorique :

$CaHPO_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_3PO_4$

Le liquide qui contient H_3PO_4 est évaporé. On y ajoute ensuite du charbon de bois et on chauffe pour réduire l'acide métaphosphorique préalablement formé au phosphore :

$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$

$4HPO_3 + 10C = P_4 + 2H_2O + 10CO$

- Le procédé de Fr. Wöhler. On chauffe en four électrique un mélange de phosphate, de sable et de charbon. La silice déplace l'acide phosphorique qui est réduit par le charbon :

$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = 6CaSiO_3 + P_4 + 10CO$

Toutes les préparations du phosphore se font à haute température et aboutissent à condenser rapidement la vapeur dans l'eau froide. En opérant ainsi, on obtient le phosphore blanc, mais qui n'est pas pur. Il retient du phosphore rouge, du charbon, des composés de silicium et de l'arsenic provenant de l'acide sulfurique. Sa purification est réalisée tout d'abord par des procédés physiques. On filtre le phosphore fondu sur du noir animal. On le distille après en vide.

Le phosphore est moulé en battons cylindriques et conservé sous l'eau.

Structure et propriétés physiques. Allotropie.

Le phosphore naturel est constitué par un seul isotope, ${}^{31}_{15}P$. Les isotopes de masses 29, 30, 32, 33 et 34 ont été obtenus artificiellement ; ils sont radioactifs.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le phosphore à l'état solide présente quatre formes allotropiques : le phosphore blanc, le phosphore rouge, le phosphore noir et le phosphore violet.

Le phosphore blanc est obtenu lorsque la vapeur est condensée à l'état liquide et que le liquide est ensuite solidifié ; c'est la forme solide la plus commune et la plus réactive du phosphore élémentaire. Il est très toxique, fond vers 44^0C et a une masse volumique de 1,83 g/cm^3. Son point d'ébullition est 277^0C.

À l'état solide, le phosphore blanc présente deux variétés : une, de symétrie hexagonale (variété β), stable à basse température et qui se transforme réversiblement à -76,9 ^{0}C en une variété de symétrie cubique (α), stable à température ordinaire.

Les deux variétés du phosphore blanc montrent des réseaux moléculaires formés de molécules P_4, reliées entre elles par des forces de Van der Waals, ce qui explique la faible dureté, la petite densité, la solubilité dans des solvants organiques, les faibles chaleurs de fusion et de vaporisation.

La diffraction de rayons X indique pour la molécule P_4 une structure de tétraèdre régulier (Figure 13):

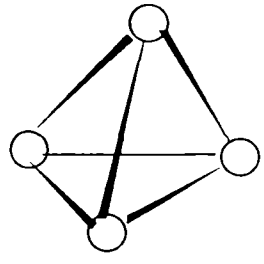


Figure 13. Structure de la molécule P_4

La pression de vapeur mesurée au-dessous de 800^0C conduit aussi à la formule P_4, mais au-delà de cette température les molécules tétraatomiques commencent à se dissocier: $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$. Au-dessus de 2000^0C, il n'y a que d'atomes.

Le phosphore rouge est obtenu par chauffage du phosphore blanc à température modérée, 200-300^0C, en présence d'iode comme catalyseur. Cette transformation est irréversible.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le phosphore rouge montre une structure encore moléculaire où les tétraèdres P_4 sont reliés par des liaisons supplémentaires sur lesquelles on manque des renseignements exacts. Sa densité est de 2,1-2,2 g/cm^3 et augmente lentement par chauffage prolongé en même temps que la couleur passe en violet foncé. Tandis que le phosphore blanc est soluble dans des solvants organiques comme le benzène ou le disulfure de carbone, celui rouge est insoluble. Il ne fond pas, mais sublime au-dessus de 280 ^{0}C. Non toxique, il est utilisé comme amorce pour les allumettes.

Le phosphore violet dit métallique α a été obtenu par W. Hittorf en chauffant en tube scellé le phosphore rouge à 530^{0}C et en maintenant la partie supérieure du tube à 444^{0}C. On a, en outre, préparé des cristaux visibles à l'œil nu en dissolvant du phosphore dans du plomb fondu, en laissant cristalliser et en dissolvant le métal dans l'acide nitrique. Il a la densité de 2,32 g/cm^3 et cristallise dans le système rhomboédrique. Malgré le nom qu'on lui donne parfois (métallique) il n'est pas conductible.

Le phosphore noir (métallique β) a été signalé par P.W. Bridgmann (1914). Il existe sous deux formes : une variété cristalline, de masse volumique élevée (2,69 g/cm^3) et une autre amorphe intermédiaire (2,25 g/cm^3).

On l'obtient en chauffant le phosphore blanc à 200^{0}C, sous une pression de 12000 atm. En ces conditions, la transformation du phosphore blanc en phosphore noir est pratiquement instantanée. Du point de vue thermodynamique, le phosphore noir cristallisé est la forme la plus stable de cet élément.

Le phosphore noir conduit notablement le courant électrique ; il est totalement insoluble dans les solvants organiques. On lui attribue une structure lamellaire semblable à celle du graphite.

Propriétés chimiques

Le phosphore se montre un élément extrêmement réactif, surtout si on le compare à son homologue, l'azote. Cette réactivité diminue fortement du phosphore blanc au phosphore rouge et après au phosphore noir.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le phosphore se comporte exclusivement comme non métal.

- **Réactions avec autres éléments**. Le phosphore blanc se combine facilement et souvent violemment avec la plupart des non métaux. L'hydrogène atomique réagit avec le phosphore en donnant de l'hydrogène phosphoré gazeux (la phosphine), PH_3.

Avec le fluor, le chlore et le brome, le phosphore se combine violemment, avec explosion, en formant tri- ou pentahalogénures :

$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3$

$P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$

La réaction avec l'iode est plus lente et conduit à P_2I_4 ou PI_3.

Avec l'oxygène, le phosphore blanc réagit lentement à température ordinaire et avec explosion vers 45^0C. En excès d'oxygène il y a formation de pentaoxyde de diphosphore.

L'oxydation lente du phosphore blanc à température ordinaire est accompagnée d'une émission de lumière verdâtre (phosphorescence). Ce phénomène s'arrête si la température est assez basse, inférieure à 7 ^{0}C. Il n'a pas été observé aux autres formes allotropiques du phosphore.

On admet que l'émission de lumière est due à l'oxydation de la vapeur, ce qui n'est pas le cas pour les formes rouge, violette et noire qui ont de faibles tensions de vapeurs à température ordinaire. On a longtemps admis que l'oxydation de la vapeur de phosphore se produit en deux étapes :

$P_4 + 3O_2 = P_4O_6$ et $P_4O_6 + 2O_2 = P_4O_{10}$

la deuxième seule étant accompagnée d'émission de lumière.

La luminescence du phosphore blanc constitue un test extrêmement sensible (test de Mitscherlich), utilisé notamment en toxicologie pour reconnaître le phosphore.

Le phosphore blanc se combine avec le soufre, lentement à température ordinaire, violemment à chaud et avec explosion à des températures plus élevées ; il se forme P_2S_3 ou, en excès de soufre, P_2S_5.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La réaction du phosphore avec le sélénium, à l'état fondu, conduit aux séléniures de phosphore ; P_4Se, P_2Se, P_2Se_3, P_2Se_5 et P_4Se_3. Le bore donne PB et P_3B_4. Avec l'arsenic il ne se combine pas.

Le phosphore blanc réagit avec la plupart des métaux, en formant des phosphures :

$P_4 + 6Ca = 2Ca_3P_2$

Il y a aussi des exceptions. L'or et l'argent dissolvent une quantité importante de phosphore à partir de leurs températures de fusion ; au moment de la solidification du métal, le phosphore est éliminé brutalement.

Le plomb dissout le phosphore dès sa température de fusion et le restitue cristallisé sous la forme rouge au moment de la solidification.

- Le phosphore joue **le rôle de réducteur** aussi vis-à-vis de corps composés. Ainsi l'eau est réduite à l'état de vapeur avec formation d'acide phosphorique :

$P_4 + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2$

Le monoxyde et le dioxyde de carbone sont réduits au rouge jusqu'au carbone :

$P_4 + 10CO = P_4O_{10} + 10C$

Certains acides et sels minéraux oxygénés sont réduits à diverses températures :

$3P_4 + 20HNO_3 + 8H_2O = 12H_3PO_4 + 20NO$

$P_4 + 20AgNO_3 + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 20HNO_3 + 20Ag$

$P_4 + 10CuSO_4 + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2SO_4 + 10Cu$

- **Dismutation en milieu alcalin.** Le phosphore blanc, mais non les autres variétés, attaque les lessives alcalines. Il y a une dismutation du phosphore avec formation d'hypophosphite et de la phosphine :

$P_4 + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3$

Les autres formes allotropiques du phosphore sont beaucoup moins réactives que le phosphore blanc. Le phosphore rouge, par exemple, ne réduit pas les sels des métaux nobles et n'est pas attaqué par les hydroxydes alcalins. Dans l'air, il s'oxyde lentement à froid, sans émission de lumière. Il s'enflamme au-dessus de 250^0C, mais la chaleur de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

combustion est petite. Le phosphore violet brûle dans l'air au-delà de 430 ^{0}C, tandis que celui noir ne brûle pas du tout. Il s'enflamme seulement en oxygène humide.

Propriétés physiologiques

Le phosphore blanc est un produit hautement toxique, la dose mortelle étant de 20 à 50 mg pour l'adulte, plus faible pour l'enfant. Il perturbe le métabolisme des graisses et des protéines dans le foie.

Il s'enflamme spontanément dans l'air à une température assez basse (34^{0}C), provoquant des brûlures très profondes, cicatrisant difficilement.

L'inhalation de la vapeur de phosphore provoque des oedèmes pulmonaires.
En raison de sa dangerosité, le phosphore blanc doit être stocké dans des fûts remplis d'eau pour éviter tout contact avec l'air.

Il fut utilisé pour fabriquer des bombes dites bombes au phosphore lors du conflit 1939-1945.

Le phosphore rouge et celui noir ne sont pas toxique.

À l'état combiné, le phosphore joue un rôle très important dans le règne animal. En association avec le calcium, sous forme d'hydroxyapatite, il est indispensable à la constitution du tissu osseux et des dents. Il intervient aussi dans l'absorption et la transformation de certains nutriments.

Utilisations

Le phosphore rouge sert à la fabrication de frottoirs pour allumettes

Le phosphore blanc est utilisé comme réducteur des oxydes métalliques en raison de sa très grande affinité pour l'oxygène. Il est utilisé aussi à la préparation des halogénures de phosphore, des phosphures, des acides bromhydrique et iodhydrique et de certains colorants organiques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.3.1. COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU PHOSPHORE

On connaît plusieurs composés de phosphore et d'hydrogène : un composé gazeux à la température ordinaire, PH_3, un liquide, P_2H_4 et d'autres solides, $P_{12}H_6$, P_9H_2, P_5H_2 qui sont mal définis.

La phosphine (Hydrogène phosphoré gazeux), PH_3

Préparation

L'action directe de l'hydrogène naissant sur le phosphore donne de l'hydrogène phosphoré gazeux, PH_3, mais cette réaction n'est pas utilisée pour son obtention car il se forme, simultanément, P_2H_4 et des composés hydrogénés solides. Trois méthodes sont, actuellement, les plus utilisées pour préparer de la phosphine.

- **L'action de l'eau ou des acides sur les phosphures métalliques.**

Les phosphures de calcium, aluminium, magnésium, zinc, sodium, rubidium et césium, traités par de l'eau ou des acides donnent de la phosphine :

$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$

$AlP + 3HCl = AlCl_3 + PH_3$

- **Dismutation du phosphore en milieu basique.** Si on chauffe du phosphore blanc dans une solution de soude ou de potasse on obtient de la phosphine mélangée avec un peu de diphosphine (P_2H_4). Il y a deux réactions qui y se produisent simultanément : la dismutation du phosphore et la réduction de la solution alcaline avec formation d'hydrogène :

$P_4 + 3NaOH + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3$

$P_4 + 4H_2O + 4NaOH = 4KH_2PO_2 + 2H_2$

Le gaz qui se dégage brûle au contact de l'air à cause de la présence de traces de P_2H_4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ **Dismutation de l'acide phosphoreux.** Une préparation simple de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable consiste à chauffer, au-dessus de la température de fusion, des cristaux d'acide phosphoreux. Il y a dismutation :

$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$

Propriétés physiques et structure

La phosphine est un gaz incolore, d'odeur d'ail, peu soluble dans l'eau. Elle se liquéfie à -87,7 ^{0}C et se solidifie à -182,5 ^{0}C. Son dissolvant le plus utilisé est le chlorure cuivrique en solution chlorhydrique. Une telle solution peut absorber plus de 80 volumes de gaz pour un de liquide. Il se forme $CuCl_2 \cdot 2PH_3$ qui se dissocie par élévation de la température.

Les études spectrales montrent que la molécule possède, à l'état gazeux, une géométrie de pyramide aplatie, le phosphore étant au sommet. L'angle HPH est égal à 93^0, ce qui indique des liaisons par des orbitales *p*, plutôt qu'une hybridation sp^3. La distance P-H est de 1,42 Å.

Propriétés chimiques

▪ **Stabilité de la molécule**. L'hydrure de phosphore est très instable ; au-dessus de 400^{0}C il se décompose :

$4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$

▪ **Propriétés réductrices.** La phosphine est un réducteur très énergique. Elle s'enflamme spontanément dans l'air, à environ 150^{0}C, avec formation d'acide phosphorique :

$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$

Les halogènes réagissent avec un fort dégagement de chaleur et de lumière :

$PH_3 + 4Cl_2 = PCl_5 + 3HCl$

La phosphine réduit le dioxyde de soufre, l'acide sulfurique, l'acide iodique, les oxydes d'azote, les sels métalliques :

$PH_3 + 4H_2SO_4 = 4SO_2 + H_3PO_4 + 4H_2O$

$PH_3 + 4CuSO_4 + 4H_2O = H_3PO_4 + 4Cu + 4H_2SO_4$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ **Propriétés acido-basiques.** La phosphine est une base plus faible que l'ammoniac. Pourtant, elle forme avec les hydracides des sels appelés de *phosphonium*, PH_4X. Ceux-ci sont moins stables que les sels d'ammonium. L'iodure et le bromure de phosphonium sont les seuls qui s'obtiennent facilement sous forme de cristaux stables à la température ordinaire.

L'iodure de phosphonium est un composé cristallin blanc qui sublime à 80^0C, sans décomposition. L'eau et les hydroxydes alcalins le décomposent avec formation de phosphine et d'acide iodhydrique :

$$PH_4I + H_2O = PH_3 + H_3O^+ + I^-$$

L'iodure de phosphonium est utilisé en chimie organique pour des réductions ou hydrogénations.

▪ **Formation de produits de substitution.** La phosphine réagit à chaud sur la plupart des métaux en donnant de l'hydrogène et du phosphure métallique :

$$PH_3 + Na = PH_2Na + 1/2H_2$$

Les phosphures des métaux alcalins, alcalino-terreux et de l'aluminium sont, probablement, des composés salins. Les phosphures des métaux lourds ressemblent aux combinaisons intermétalliques. Le phosphure d'étain est utilisé en métallurgie comme désoxydant à la fabrication des laitons.

Des radicaux carbonés ($R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5) peuvent se substituer aux hydrogène et donner naissance à des composés PR_3 qui servent comme ligands dans la chimie coordinative.

Diphosphine, P_2H_4

Cet hydrure, homologue à l'hydrazine, se forme en même temps que PH_3 :

$$6P + 4KOH + 4H_2O = P_2H_4 + 4KH_2PO_2$$

ou par l'action de l'acide nitreux sur le phosphure gazeux :

$$2PH_3 + 2HNO_2 = P_2H_4 + 2NO + 2H_2O$$

À la température ordinaire c'est un liquide (P.e. = 56^0C) très réfringent, spontanément inflammable :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$P_2H_4 + 7/2O_2 = P_2O_5 + 2H_2O$

P_2H_4 est très instable. Sous l'action de la lumière, dès la température ordinaire, elle dismute :

$3P_2H_4 = 4PH_3 + 2P$

6.3.2. COMPOSÉS HALOGÉNÉS ET OXYHALOGÉNÉS DU PHOSPHORE

Dans les composés halogénés et oxyhalogénés (tableau 28), le phosphore possède les nombres d'oxydation +3 et +5, selon qu'il engage seulement trois covalences, ou qu'il mette en jeu, en plus, ses électrons $3s^2$. Ces dérivés auront comme formules PX_3 (X = F, Cl, Br, I), PX_5 (X = F, Cl, Br) et POX_3 (F, Cl, Br). On connaît aussi des dihalogénures, P_2X_4 (X = Cl, I), où les deux atomes de phosphore sont liés par une covalence.

Tableau 28. Propriétés physiques des halogénures de phosphore

Type	Composé	État d'aggrégation	Couleur	Point d'ébullition (^{0}C)	Point de fusion (^{0}C)
PX_3	PF_3	Gaz	Incolore	-95	-160
	PCl_3	Liquide	Incolore	76	-91
	PBr_3	Liquide	Incolore	173	-40
	PI_3	Solide	Rouge	Décomp.	61
PX_5	PF_5	Gaz	Incolore	-84	-94
	PCl_5	Solide	Jaunâtre	Sublime	166
	PBr_5	Solide	Jaunâtre	-	Décomp.
P_2X_4	P_2Cl_2	Liquide	Incolore	180	-28
	P_2I_2	Solide	Orange	Décomp.	125
POX_3	POF_3	Gaz	Incolore	-40	-68
	$POCl_3$	Liquide	Incolore	105	2
	$POBr_3$	Solide	Incolore	193	56

Les halogénures sont des composés exothermiques, stables. Leurs chaleurs de formation diminuent avec l'augmentation de la masse atomique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les trihalogénures de phosphore ont tous une géométrie de pyramide triangulaire, avec le phosphore au sommet. L'angle de valence varie de 104^0 pour PF_3 à 101^0 pour PCl_3 et PBr_3 et 98^0 pour PI_3, ce qui peut s'expliquer par l'intervention, de la part du phosphore, des orbitales intermédiaires entre *p* et sp^3.

Les pentahalogénures présentent une géométrie de bipyramide triangulaire, avec le phosphore au centre de la base, résultat d'une hybridation sp^3d des orbitales du phosphore.

Pour les oxytrihalogénures de phosphore on a attribué une géométrie tétraédrique, avec le phosphore au centre. Les angles XPX sont inférieurs à $109^028'$: 102^0 pour POF_3, 104^0 pour $POCl_3$ et $POBr_3$.

Fluorures de phosphore

Trifluorure de phosphore, PF_3

On l'obtient en ajoutant goutte à goutte du trifluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore :

$$AsF_3 + PCl_3 = PF_3 + AsCl_3$$

ou par la réaction suivante :

$$2PBr_3 + 3ZnF_2 = 2PF_3 + 3ZnBr_2$$

C'est un gaz incolore, ne fumant pas à l'air lorsqu'il est pur, liquéfiable à -95^0C. Avec l'oxygène donne un mélange détonant. Par addition des halogènes il se forme des pentahalogénures :

$$PF_3 + X_2 = PF_3X_2 \qquad (X = F, Cl, Br)$$

L'eau le décompose à froid:

$$PF_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HF$$

À chaud, l'acide phosphoreux dismute :

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

Il attaque le verre :

$$4PF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2P_2O_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentafluorure de phosphore, PF_5

Ce composé, découvert par E.T. Thorpe en 1875 et étudié par Moissan, s'obtient par l'action du fluor sur le trifluorure de phosphore, par l'action du phosphore rouge sur le pentafluorure d'iode ou dans la réaction du trifluorure d'arsenic avec le pentachlorure de phosphore :

$2P_{rouge} + 2IF_5 = 2PF_5 + I_2$

$3PCl_5 + 5AsF_3 = 3PF_5 + 5AsCl_3$

C'est un gaz incolore, d'odeur désagréable, fumant à l'air, qui bout à $-84,5^0C$ sous la pression atmosphérique.

À basse température se combine à NO_2 en donnant un composé blanc, $2PF_5 \cdot N_2O_4$, que l'eau le décompose. Avec l'eau il se forme POF_3 et H_3PO_4 :

$PF_5 + H_2O = POF_3 + 2HF$

$POF_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HF$

Chlorures de phosphore

Trichlorure de phosphore, PCl_3

Découvert par J.L. Gay-Lussac et L.T. Thénard en 1808, le trichlorure de phosphore est obtenu par la réaction du chlore avec le phosphore blanc ou rouge en excès : $P_{fondu} + 3/2Cl_2 = PCl_3$

C'est le phosphore rouge qui est choisi car la réaction menée avec le phosphore blanc est trop violente.

C'est un liquide incolore, très mobile et réfringent, fumant à l'air et d'une odeur piquante. Soluble dans le benzène et disulfure de carbone.

Le trichlorure de phosphore possède une très grande réactivité chimique.

PCl_3 dispose d'un doublet libre à l'atome de phosphore et c'est pour cela qu'il peut le donner à un accepteur ou bien il peut contracter deux liaisons covalentes supplémentaires dans des réactions d'addition. Ainsi, avec l'oxygène il se forme $POCl_3$: $2PCl_3 + O_2 = 2POCl_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Avec le soufre : $PCl_3 + S = PSCl_3$ (thiochlorure de phosphore)

Ou avec le dioxyde de soufre et le trioxyde de soufre, respectivement :

$3PCl_3 + SO_2 = 2POCl_3 + PSCl_3$

$PCl_3 + SO_3 = POCl_3 + SO_2$

PCl_3 peut remplacer totalement ou en partie l'oxyde de carbone dans les métaux-carbonyles :

$Ni(CO)_4 + 4PCl_3 = Ni(PCl_3)_4 + 4CO$

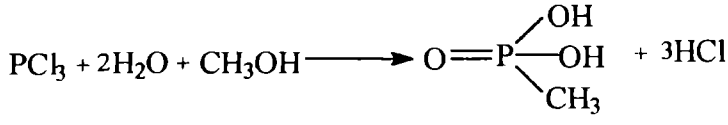
Avec les halogènes forme de nouvelles liaisons :

$PCl_3 + F_2 = PCl_3F_2$

PCl_3 est un chlorure acide. Par hydrolyse il donne de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique :

$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$

Avec l'alcool méthylique il se forme l'acide méthylphosphoreux :



Le trichlorure de phosphore constitue la matière première pour l'obtention des phosphines, ligands très importants dans la synthèse des combinaisons complexes:

$PCl_3 + 3RMgX = PR_3 + 3MgXCl$

Pentachlorure de phosphore, PCl_5

Ce composé, découvert par Davy en 1810, peut être obtenu par l'action du chlore en excès sur le phosphore rouge ; cependant on préfère le plus souvent traiter PCl_3 par un courant de chlore.

À température ordinaire le pentachlorure de phosphore est un solide blanc, cristallisable par sublimation, qui fond à 160 ^{0}C.

À l'état gazeux la densité de vapeur correspond à la molécule PCl_5, possédant une structure de bipyramide triangulaire. Le spectre Raman, la diffraction d'électrons et la constante diélectrique indiquent la même structure moléculaire à l'état liquide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

À l'état solide, l'étude aux rayons X montre que le pentachlorure de phosphore est un composé ionique, formé des ions PCl_4^+ et PCl_6^-. Ces ions occupent les nœuds d'un réseau type chlorure de césium. Cette structure ionique existe toujours dans certains solvants organiques comme le nitrobenzène, acétonitryle, les solutions étant conductibles.

Les réactions chimiques du pentachlorure de phosphore peuvent être groupés ainsi :

➢ PCl_5 est un composé instable, sa dissociation étant totale à 350 ^{0}C ; cette instabilité le fait un agent de chloration puissant et commode, employé surtout en chimie organique :

$PC_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

➢ PCl_5 est un chlorure acide, son hydrolyse totale conduisant à l'acide orthophosphorique :

$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$

$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$

PCl_5 réagit à l'anhydride sulfureux, à l'anhydride sulfurique et même à l'acide sulfurique :

$PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2$

$PCl_5 + SO_3 = POCl_3 + SO_2 + Cl_2$

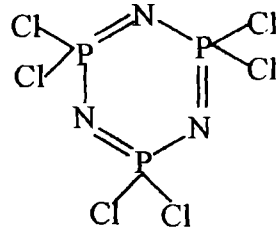
➢ PCl_5 est un générateur de macromolécules phosphorées : la réaction sur le chlorure d'ammonium dissous dans un solvant inerte donne le chlorure de phosphonitrile :

$n(PCl_5 + NH_3) \rightarrow 3nHCl + (PNCl_2)_n$

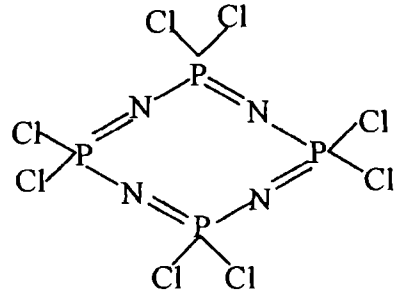
Le chlorure de phosphonitrile se présente sous des états de condensation différents. Ces polymères sont volatils et peuvent être séparés par distillation. L'etude par diffraction électronique et rayons X montre que le trimère et le tétramère ont une structure cyclique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tandis que le trimère est un cycle plan, celui octogonal du tétramère est gauche, en dents de scie analogue au cycle de molécules S_8 et S_4N_4. Cette configuration est très stable et l'hydrolyse est très difficile.



Trimère $(PNCl_2)_3$



Tétramère $(PNCl_2)_4$

➢ PCl_5 forment des composés d'addition et des combinaisons complexes. Les composés d'addition sont du type : $PCl_5 \cdot AsCl_5$, $PCl_5 \cdot BCl_3$, $PCl_5 \cdot AlCl_3$ etc. Ces composés sont probablement ioniques : $[PCl_4]^+[BCl_4]^-$.

Avec les chlorures des métaux tri-, tétra- et pentavalents (Al, Fe, Cr, Zr, Pt, Sb, Mo, W) PCl_5 forment des combinaisons complexes.

Bromures de phosphore

Tribromure de phosphore, PBr_3

On l'obtient en ajoutant goutte à goutte du brome liquide sur le phosphore rouge ou sur le phosphore blanc dissous en CS_2. C'est un liquide incolore, qui fume à l'air et bout à 173^0C. Il est soluble en éther, chloroforme, benzène, hydrogène sulfuré liquide. Il dissout l'iode. L'eau l'hydrolyse totalement :

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$

L'oxygèn l'oxyde à pentaoxyde de diphosphore, tandis que les réducteurs très forts le réduisent au phosphore :

$$2PBr_3 + 5/2O_2 \leftrightharpoons P_2O_5 + 3Br_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2PBr_3 + 3Hg = 3HgBr_2 + 2P$

Pentabromure de phosphore, PBr_5

Découvert par Balard, en 1826, le pentabromure de phosphore est obtenu en bromurant le tribromure de phosphore :

$PBr_3 + Br_2 \rightleftharpoons PBr_5$

C'est un composé solide, cristallin, qui fume à l'air. À l'état gazeux il présente la même structure de bipyramide triangulaire que PF_5 et PCl_5, mais à l'état solide semble avoir une structure ionique : $PBr_4^+Br^-$.

L'eau et l'hydrogène sulfuré le décompose suivant les réactions :

$PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$

$PBr_5 + H_2S = PSBr_3 + 2HBr$

Iodures de phosphore

Triiodure de phosphore, PI_3

On l'obtient dans la réaction du phosphore rouge ou blanc avec l'iode, dissous en CS_2, soit par la réaction de l'acide iodhydrique gazeux avec le trichlorure de phosphore :

$PCl_3 + 3HI = PI_3 + 3HCl$

C'est un composé solide, rouge foncé, qui fond à 61^0C et bout à 120^0C sous une pression de 15 atm. Le tribromure de bore le décompose avec formation de l'iode :

$2PI_3 + 2BBr_3 = P_2I_4 \cdot 2BBr_3 + I_2$

Diiodure de diphosphore, P_2I_2

L'action directe de l'iode sur le phosphore rouge, à 60^0C, conduit à un composé solide, orange, qui correspond à la formule P_2I_2. On peut aussi l'obtenir par la réaction de l'iode avec l'hydrogène sulfuré. Chauffé au-dessus de sa température de fusion (125^0C) il se décompose avec formation de phosphore rouge.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

P_2I_2 est utilisé comme réducteur en chimie organique.

Oxyhalogénures de phosphore

Oxytrifluorure de phosphore, POF_3

Ce composé a été préparé pour la première fois par Moissan (1886), suivant les réactions :

$2POCl_3 + 3ZnF_2 = 3ZnCl_2 + 2POF_3$

$PF_3 + 1/2O_2 = POF_3$

$P_2O_5 + 6HF = 2POF_3 + 3H_2O$

C'est un gaz incolore, liquéfiable à -40^0C ; l'eau le décompose :

$POF_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HF$

Oxytrichlorure de phosphore, $POCl_3$

Cet oxychlorure se forme par oxydation de PCl_3 avec du chlore en présence de l'eau, soit avec du chlorate de potassium ou par l'hydrolyse de PCl_5 à une quantité d'eau calculée :

$PCl_3 + H_2O + Cl_2 = POCl_3 + 2HCl$

$3PCl_3 + KClO_3 = 3POCl_3 + KCl$

La méthode industrielle d'obtention utilise la réaction du phosphate tricalcique avec du chlore, à 350^0C, en présence du charbon :

$Ca_3(PO_4)_2 + 6CO + 6Cl_2 = 2POCl_3 + 6CO_2 + 3CaCl_2$

L'oxytrichlorure de phosphore est un liquide incolore, qui fume à l'air. Il se solidifie à 2^0C et bout à 107, 5^0C. Sa constante diélectrique relativement élevée (13 à 22^0C) montre que $POCl_3$ est ionisé :

$2POCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + POCl_4^-$

C'est un véritable chlorure acide ; il est moins rapidement hydrolysé que les chlorures de phosphore :

$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$POCl_3$ est un agent de chloration, utilisé en chimie organique pour la préparation des chlorures acides. Avec l'acide nitrique il donne du chlorure de nitrile :

$3HNO_3 + POCl_3 = 3NO_2Cl + H_3PO_4$

Oxytribromure de phosphore, $POBr_3$

En chauffant légèrement du pentabromure de phosphore et de l'anhydride phosphorique et en distillant le produit, on obtient du $POBr_3$:

$3PBr_5 + P_2O_5 = 5POBr_3$

C'est un solide incolore, fondant à 56^0C, facilement hydrolysable :

$POBr_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HBr$

6.3.3. COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

Oxydes de phosphores

Le phosphore blanc présente une affinité considérable pour l'oxygène. Il s'oxyde spontanément dès 45^0C en donnant une fumée blanche de l'anhydride phosphorique, P_4O_{10}. On connaît également les oxydes P_4O_{10} et P_8O_{16}.

L'anhydride phosphoreux, P_2O_3 (P_4O_6)

On l'obtient en faisant passer un courant d'air sec sur le phosphore bien sec. L'oxyde est retenu dans un tube en U plongeant dans un mélange réfrigérant. On le débarasse de phosphore rouge par des cristallisations dans le disulfure de carbone à -18^0C, en atmosphère de dioxyde de carbone.

On l'obtient également par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide phosphoreux :

$H_3PO_3 + PCl_3 = P_2O_3 + 3HCl$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le trioxyde de diphosphore est un corps solide, transparent et cristallin. Par sublimation dans le vide on obtient des cristaux monocliniques. La température de fusion est 23^0C et celle d'ébullition, $175,4^0$C.

À l'état solide, l'anhydride phosphoreux est dimère, P_4O_6; les atomes de phosphore se trouvent au sommet d'un tétraèdre et les six atomes d'oxygènes liés chacun à deux atomes de phosphore (Figure 14):

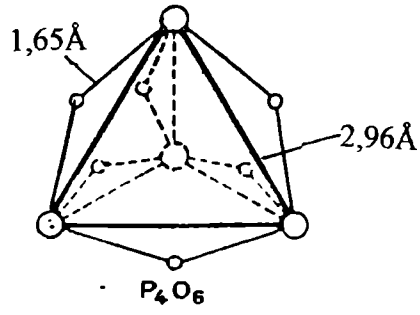


Figure 14. Structure moléculaire de P_4O_6

Au-dessus de 200^0C, P_4O_6 se décompose par dismutation en donnant du phosphore rouge et un oxyde de formule brute PO_2, dont la densité de vapeur correspond à P_8O_{16} :

$$8P_4O_6 \rightarrow 3P_8O_{16} + 8P$$

L'anhydride phosphoreux s'oxyde facilement. Il réagit lentement avec l'oxygène dès la température ordinaire et s'enflamme vers 70^0C dans l'air avec formation de pentaoxyde de diphosphore :

$$P_4O_6 + 2O_2 = P_4O_{10}$$

Dissous dans l'eau froide, il donne l'acide phosphoreux, tandis que dans l'eau chaude la réaction devient explosive à cause de la formation d'hydrogène phosphoré :

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3 \quad \text{(à froid)}$$

$$P_4O_6 + 6H_2O = PH_3 + 3H_3PO_4 \quad \text{(à chaud)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Avec l'acide chlorhydrique, à -30^{0}C, il se forme de l'acide phosphoreux et du trichlorure de phosphore :

$P_4O_6 + 6HCl = 2H_3PO_3 + 2PCl_3$

L'anhydride phosphorique, P_2O_5 (P_4O_{10})

Le phosphore rouge et le phosphore blanc brûlent dans l'air et dans l'oxygène en donnant le pentaoxyde de diphosphore, avec un fort dégagement de chaleur :

$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$ $\Delta H = -370$ kcal/mol

Pour avoir P_4O_{10} pur il faut le chauffer dans l'oxygène, ou, mieux encore, le distiller dans ce gaz.

Dans l'industrie on brûle le phosphate tricalcique, en four électrique, avec du charbon et de la silice :

$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + P_4 + 10CO$

$10CO + P_4 + 10O_2 = 10CO_2 + P_4O_{10}$

Propriétés physiques

À température ordinaire, l'anhydride phosphorique est une poudre blanche, très légère. P.G. Hautefeuille et M. Perrey (1884) ont montré que par la combustion du phosphore on peut obtenir du pentaoxyde de diphosphore cristallin, amorphe et vitreux. L'étude de la pression de vapeur relève trois points critiques, ce qui implique l'existence de trois formes cristallines : hexagonale, orthorhombique et quadratique.

La variété hexagonale est obtenue par la combustion du phosphore blanc à température très élevée et contient des molécules P_4O_{10} tétraédriques, semblables au P_4O_6, à la différence qu'il y a un atome d'oxygène supplémentaire sur chaque phosphore par mise en jeu du doublet électronique inoccupé du phosphore (Figure 15). Les distances P-O dans le cycle sont de 1,62Å, correspondant à une liaison simple, tandis que les distances entre les atomes de phosphore et les oxygènes qui se trouvent en dehors du cycle sont de 1,39Å, ce qui implique l'existence des liaisons p_π - d_π

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

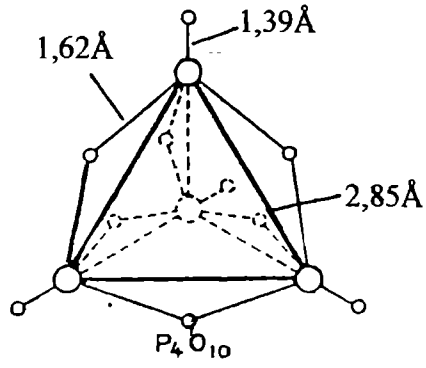


Figure 15. Structure moléculaire de P_4O_{10}

En chauffant la variété hexagonale vers 500°C on obtient des cristaux orthorhombiques qui fondent à 580°C en passant dans un liquide visqueux ; le chauffage rapide, vers 600-700°C, conduit à la variété quadratique. Les cristaux orthorhombiques contiennent, eux aussi, des molécules tétraédriques P_4O_{10}, mais liées entre elles par des liaisons covalentes, de telle sorte qu'il se forme une molécule géante contenant l'unité PO_4.

À l'état de vapeur, l'anhydride phosphorique est formé aussi des molécules P_4O_{10}, soit isolées, soit polymérisées.

Propriétés chimiques

P_4O_{10} est le plus stable composé oxygéné du phosphore. Il est très difficile à réduire. La réduction est possible avec le carbone et le bore à très haute température :

$P_4O_{10} + 10C = P_4 + 10CO$

Le calcium réagit avec explosion :

$16Ca + P_4O_{10} = 2Ca_3P_2 + 10CaO$

L'anhydride phosphorique présente une grande affinité pour l'eau. Avec un excès d'eau on obtient l'acide orthophosphorique :

$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$

Avec une quantité insuffisante d'eau on obtient l'acide métaphosphorique :

$P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En raison de son affinité pour l'eau, P_4O_{10} est utilisé comme déshydratant pour dessécher les gaz et comme agent de préparation de certains anhydrides (N_2O_5, Cl_2O_7) à partir des acides correspondants.

Dioxyde de phosphore, $(PO_2)_8$ ou P_8O_{16}

On l'obtient en chauffant à l'abri de l'air , vers 200^{0}C, l'anhydride phosphoreux ; il y a une dismutation :

$$8P_4O_6 = 3P_8O_{16} + 8P_{rouge}$$

La constitution de cet oxyde est mal connue. On peut seulement affirmer qu'il s'agit d'un polymère $(PO_2)_n$. C'est un solide blanc, volatil à 200^{0}C ; cette propriété permet de le séparer de phosphore rouge lorsqu'il est préparé par chauffage du P_4O_6. En présence de l'eau il donne un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique.

Acides oxygénés du phosphore

Il existe trois séries d'acides du phosphore :

1. **orthoacides** de formule générale $\mathbf{H_3PO_n}$ **(n = 2-5)** ;
2. **métaacides** de formule générale $\mathbf{HPO_n}$ **(n = 2, 3)** ;
3. **diacides** de formule générale $\mathbf{H_4P_2O_n}$ **(n = 5-8).**

Dans le cas du phosphore, on remarque l'existence des *orthoacides*, forme presque inconnue pour l'azote dont les acides oxygénés ont la forme *méta*.

De plus, les acides du phosphore se caractérisent par la tendance de polymérisation. Cette tendance manque dans le cas des acides de l'azote, où la formation de vraies liaisons doubles par des orbitales *p* stabilise la molécule monomère.

Pour les acides oxygénés des éléments de la troisième période, la stabilisation des liaisons peut se faire seulement par des liaisons p_π-d_π, entre les orbitales *p* occupées de l'oxygène et les orbitales *d* libres de l'atome central. Une comparaison entre les acides en état supérieur de valence des éléments Si, P, S et Cl montre que dans le cas du chlore la formation des acides condensés ne se produit pas. Cela s'explique par le fait que dans cette série le chlore a le plus petit rayon et réalise donc les liaisons p_π-d_π les

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

plus fortes. Le rayon augmentant de droite à gauche, la liaison p_π-d_π affaiblie, ce qui se manifeste par la possibilité d'obtention d'un disulfate, de nombreux polyphosphates et polysilicates.

Les structures des acides du phosphore sont dominées par la préférence de cet élément pour le nombre de coordination 4. Cette caractéristique influe le nombre de fonctions acides qui est, pour quelques uns, inférieur au nombre d'atomes d'hydrogène.

1. Les orthoacides du phosphore

De cette classe, correspondant à la formule générale H_3PO_n (n = 2-5), font partie quatre acides : -l'acide hypophosphoreux, H_3PO_2 ;

-l'acide phosphoreux, H_3PO_3 ;

-l'acide orthophosphorique, H_3PO_4 ;

-l'acide peroxomonophosphorique, H_3PO_5.

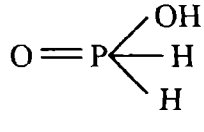
Acide hypophosphoreux, H_3PO_2

On l'obtient en chauffant, au voisinage de l'ébullition, une solution de baryte dans laquelle on introduit un morceau de phosphore blanc :

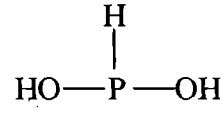
$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

Par addition d'acide sulfurique, on précipite le baryum et libère l'acide. En concentrant à froid et dans le vide on obtient des cristaux, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, de formule H_3PO_2.

L'acide hypophosphoreux est un acide monobasique et c'est pour ça qu'on a proposé pour lui la formule I :



I

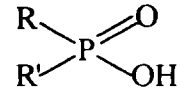


II

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La formule II, attribuée sur la base du spectre de Raman, correspond à un acide dibasique.

On a objecté que la première formule attribue au phosphore la valence 5, ce qui ne s'accord pas avec les propriétés réductrices de l'acide. R. Daudel et M. Haissinski on expliqué le pouvoir réducteur du composé en admettant que l'oxydation se fait non par une perte d'électrons, mais par une redistribution du nuage électronique autour de l'atome de phosphore. En effet, le pouvoir réducteur est dû aux atomes d'hydrogène qui sont directement liés au phosphore et qui peuvent être remplacés par des groupements hydroxyles pour donner l'acide phosphorique. Ces deux atomes d'hydrogène peuvent être également remplacés par des radicaux organiques en réaction avec les alcools, en obtenant les acides phosphiniques :



L'acide chauffé fond vers 26^0C et se décompose dès 100^0C :

$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$

L'acide et ses sels sont extrêmement réducteurs. Ainsi les halogènes et leurs composés oxygénés, l'acide nitrique, le permanganate de potassium, les sels métalliques (Au, Ag, Pd, Pt, Hg, Cu) sont réduits, l'acide s'oxydant à un état supérieur :

$H_3PO_2 + I_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2HI$

$3H_3PO_2 + 4HNO_3 = 3H_3PO_4 + 4NO + 2H_2O$

$3H_3PO_2 + KClO_3 = 3H_3PO_3 + KCl$

$H_3PO_2 + 2CuSO_4 + 2H_2O = 2Cu + H_3PO_4 + 2H_2SO_4$

L'acide hypophosphoreux réduit aussi les sels d'arsenic, ce qui le différencie des phosphites:

$3\ H_3PO_2 + 2AsCl_3 + 6H_2O = 2AsH_3 + 6HCl + 3H_3PO_4$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acide phosphoreux, H_3PO_3

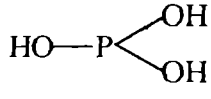
L'acide phosphoreux se prépare par l'hydrolyse contrôlée du trichlorure de phosphore:

$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$

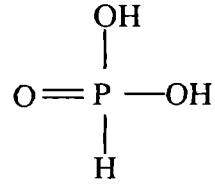
Par distillation sous pression réduite on élimine l'acide chlorhydrique et une partie d'eau. Il se forme des cristaux déliquescents, fondant à 73^0C.

On peut l'obtenir aussi par l'hydratation ménagée de l'anhydride phosphoreux, P_4O_6.

La formule développée la plus simple qu'on puisse concevoir (I) n'explique pas la propriété de cet acide de n'avoir que deux fonctions acides. Il faut donc le représenter encore par une structure (II) où seuls deux atomes d'hydrogène sont responsables d'acidité :

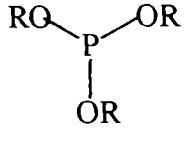


I

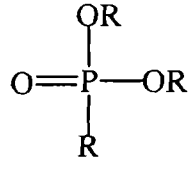


II

L'hydrogène relié directement au phosphore n'est pas remplaçable par un métal, mais seulement par des radicaux organiques, en formant des esters. Ces deux structures de stabilité assez voisine se manifestent dans une isomérie des esters :



triester phosphoreux



diester de l'acide phosphorique

L'acide orthophosphoreux est un acide de force moyenne dont les solutions sont instables à chaud et donnent lieu à une réaction de dismutation :

$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'acide et ses sels sont des réducteurs moins forts que l'acide hypophosphoreux. L'acide sulfurique, l'acide nitrique, les chromates, le permanganate de potassium oxydent l'acide phosphoreux à acide phosphorique. Les sels d'argent et de mercure sont réduits, à chaud, au métal :

$H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = 2Ag + H_3PO_4 + 2HNO_3$

$H_3PO_3 + Hg(NO_3)_2 + H_2O = H_3PO_4 + 2HNO_3 + Hg$

En échange, l'hydrogène à l'état naissant le réduit jusqu'à PH_3 :

$H_3PO_3 + 6H = PH_3 + 3H_2O$

Acide orthophosphorique, H_3PO_4

L'acide orthophosphorique a été signalé par K.W. Scheele en 1777 et A.L. Lavoisier, en 1780, qui l'ont obtenu par oxydation du phosphore blanc avec de l'acide nitrique. Sa composition a été établie par J.J. Berzelius (1811) et L.J. Thénard (1813).

Préparation

- Action de la vapeur d'eau sur le phosphore blanc. Le phosphore blanc est oxydé à l'acide phosphorique par la vapeur d'eau à 1000^0C (procédé G. F. Liljenroth) ou à 600^0C sous pression et en présence d'un catalyseur (procédé W. Ipatieff), conformément à la réaction :

$P_4 + 12H_2O = 4HPO_3 + 10H_2$

L'acide métaphosphorique passe facilement en acide orthophosphorique.

- Action de l'eau sur l'anhydride phosphorique :

$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$

- L'oxydation du phosphore blanc par l'acide nitrique. En chauffant légèrement un mélange de phosphore blanc et d'acide nitrique dilué, on obtient de l'acide phosphorique :

$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$

La réaction est très violente et dangereuse avec l'acide nitrique concentré. D'autre part, la température de chauffage ne doit pas dépasser 150^0C, pour éviter la formation d'acides pyrophosphorique et métaphosphorique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- L'hydrolyse des pentahalogénures or oxytrihalogénures de phosphore :

$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$

$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$

- L'action des acides forts (H_2SO_4, HCl) sur les phosphates. C'est la méthode la plus utilisée en industrie. Elle part des phosphates naturels, os calcinés, cendre Thomas de la fabrication du fer, tous contenant du phosphate de calcium et qui sont traités par l'acide sulfurique :

$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$

Pour isoler H_3PO_4, la solution est concentrée par évaporation sous basse pression au voisinage de la température ordinaire. Mais le processus de purification est bien plus compliqué à cause de la présence de beaucoup d'impurtés.

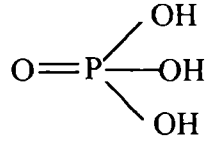
Structure et propriétés

L'acide orthophosphorique se présente sous forme des cristaux déliquescents prismatiques orthorhombiques, fondant à 42^0C. L'évaporation d'une solution pure d'acide permet d'obtenir des cristaux d'un hydrate, $2H_3PO_4 \cdot H_2O$, qui fond vers 29^0C. L'eutectique de cet hydrate et de l'eau a 62% H_3PO_4. L'acide commercial a une concentration de 98%.

La conductibilité de l'acide orthophosphorique fraîchement fondu est assez grande, ce qui suggère une auto-ionisation :

$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$

L'acide orthophosphorique est un acide tribasique :



La première fonction acide correspond à un pH de 1,52 en solution 0,1N ; c'est donc un acide assez fort. La deuxième fonction correspond à un acide faible et la troisième, à un acide très faible.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Étant peu volatil, l'acide orthophosphorique peut déplacer les acides chlorhydrique et nitrique de leurs sels.

Sous l'action de la chaleur, l'acide perd de l'eau en donnant l'acide pyrophosphorique et ensuite, l'acide métaphosphorique :

$2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$

$H_4P_2O_7 \rightarrow 2HPO_3 + H_2O$

Bien qu'il soit le plus stable des acides du phosphore, il présente des propriétés oxydantes sur le carbone, l'hydrogène, même sur le phosphore :

$4H_3PO_4 + 5C = 4P + 5CO_2 + 6H_2O$

$3H_3PO_4 + 8P + 12H_2O = 8\ H_3PO_3 + 3PH_3$

Le fluor le transforme, s'il se trouve en solution à des températures inférieures à 10^0C, en acide peroxophosphorique :

$H_3PO_4 + F_2 + H_2O = H_3PO_5 + 2HF$

Orthophosphates métalliques

L'acide orthophosphorique forme trois séries de sels avec la plupart des métaux, en particulier des métaux alcalins et alcalino-terreux. On les désigne sous le nom de phosphates mono- ($M^IH_2PO_4$), di- ($M_2^IHPO_4$) et trimétalliques ($M_3^IPO_4$) ou primaires, secondaires et tertiaires.

Les phosphates sont, en général, des sels peu solubles. Ceux primaires sont plus solubles que les autres. Les phosphates des métaux alcalins sont tous solubles en eau.

Les phosphates primaires ont un caractère acide en solution aqueuse (pH = 4,5), car l'effet de la dissociation :

$H_2PO_4^- \leftrightharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$

est plus fort que celui de l'hydrolyse :

$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightharpoons H_3PO_4 + HO^-$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les phosphates secondaires solubles ont une réaction alcaline (pH = 9,6), due à l'effet plus fort de l'hydrolyse : $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + HO^-$ que celui de la dissociation : $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$.

Parce que la troisième étape de dissociation correspond à un acide très faible, les solutions des phosphates tertiaires ont un caractère fortement basique, dû à l'hydrolyse :

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + HO^-$$

Les mélanges en diverses proportions de phosphate primaire et secondaire de sodium ou de potassium sont utilisés pour la préparation des *solutions tampon.* En ajoutant, à ces solutions, des quantités limitées d'acide ou de base, la concentration des ions H^+ reste constante. Ainsi, si on ajoute de l'acide, les ions H^+ seront consommés dans la réaction :

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$$

Si on ajoute une base à la solution tampon, les ions HO^- seront consommés :

$$H_2PO_4^- + HO^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O$$

De nombreux phosphates sont insolubles dans l'eau (de calcium, argent, fer divalent, de plomb) et peuvent être précipités par un phosphate alcalin en milieu neutre. Ils se redissolvent en milieu acide, en particulier dans l'acide nitrique. Les phosphates de bismuth, étain, titane, zirconium, hafnium et thorium sont insolubles même en acides forts.

On connaît plusieurs phosphates où les hydrogènes de l'acide sont remplacés par des métaux différents. Le plus important est le phosphate ammoniaco-magnésien, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, insoluble, qui sert au dosage pondéral de l'anion PO_4^{3-} ou Mg^{2+}. Par calcination se forme le pyrophosphate de magnésium, insoluble :

$$2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

La calcination des phosphates diacides alcalins donne naissance aux métaphosphates :

$$nNaH_2PO_4 \rightarrow (NaPO_3)_n + nH_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La calcination des phosphates monoacides alcalins donne les pyrophosphates :

$2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$

Les phosphates sont beaucoup utilisés comme engrais chimiques. À ce but, on utilise le phosphate primaire de potassium, KH_2PO_4, le phosphate secondaire d'ammonium, $(NH_4)_2HPO_4$, les phosphates primaire et secondaire de calcium. Le phosphate tricalcique naturel est insoluble dans l'eau et n'est pas assimilé par les plantes. Il faut donc le transformer dans d'autres sels solubles. En le traitant par l'acide sulfurique, par exemple, il se forme un mélange appelé *superphosphate* :

$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$

On utilise de plus en plus le phosphate secondaire de calcium, $CaHPO_4$, sel peu soluble, mais cependant assimilable par les plantes. Pour l'obtenir, on traite le phosphate naturel par de l'acide chlorhydrique en proportion suffisante pour que tout l'acide phosphorique se trouve solubilisé à l'état de phosphate monocalcique ; on ajoute ensuite du carbonate de calcium ou de la chaux éteinte en proportion calculée pour précipiter le phosphate secondaire de calcium :

$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCl_2$

$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

L'acide phosphorique est utilisé aussi comme additif alimentaire pour les boissons.

Acide peroxomonophosphorique, H_3PO_5

Cet acide est préparé par l'action de l'eau oxygénée 30% sur l'anhydride phosphorique :

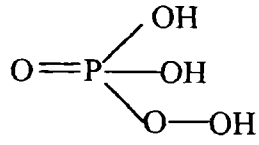
$P_2O_5 + 2H_2O_2 + H_2O = 2H_3PO_5$

On l'obtient également par décomposition de l'acide peroxodiphosphorique :

$H_4P_2O_8 + H_2O = H_3PO_5 + H_3PO_4$

Sa structure comprend un groupement peroxo qui lui imprime des propriétés oxydantes :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Ainsi, il oxyde les iodures à iode, le manganèse(II) à MnO_4^- etc:

$H_3PO_5 + 2HI = H_3PO_4 + I_2 + H_2O$

$5\ H_3PO_5 + 2MnSO_4 + 3H_2O = 2HMnO_4 + 5H_3PO_4 + 2H_2SO_4$

C'est un acide instable en solution concentrée, en libérant de l'oxygène :

$H_3PO_5 = H_3PO_4 + 1/2O_2$

2. Les métaacides du phosphore

Leur formule générale est HPO_n (n = 2,3). On connaît donc seulement deux métaacides : l'acide métaphosphoreux, HPO_2 et l'acide métaphosphorique, HPO_3.

Acide métaphosphoreux, HPO_2

On l'obtient par la combustion lente de l'hydrogène phosphoreux gazeux, sous faible pression (25 mmHg) :

$PH_3 + O_2 = HPO_2 + H_2$

En présence de l'eau, il se transforme rapidement en acide phosphoreux :

$HPO_2 + H_2O = H_3PO_3$

Acide métaphosphorique, HPO_3

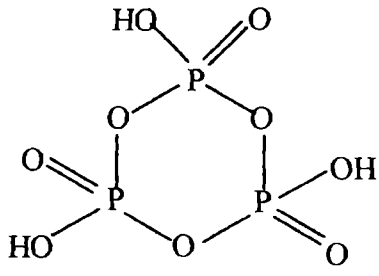
Par chauffage lent de l'acide orthophosphorique dans un courant d'air, à 320-400^{0}C, on obtient une masse vitreuse qui est l'acide métaphosphorique polymérisé.

On connaît deux états de polymérisation :

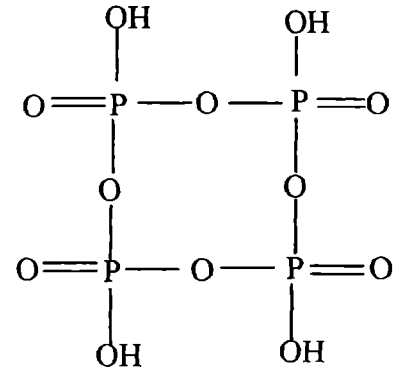
-l'acide trimétaphosphorique, qui résulte de l'association de trois tétraèdres et

-l'acide tétramétaphosphorique qui comporte un anneau à quatre tétraèdres :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



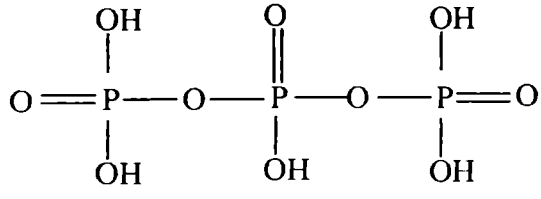
Acide trimetaphosphorique



Acide tetrametaphosphorique

En solution aqueuse ils subissent une lente rehydratation, au début, avec une simple ouverture du cycle et formation d'acide triphosphorique :

$H_3P_3O_9 + H_2O = H_5P_3O_{10}$



Ces acides, à chaînes ouvertes, sont appelés acides polyphosphoriques.

Une hydrolyse ultérieure coupe la chaîne avec formation d'acide orthophosphorique :

$H_5P_3O_{10} + 2H_2O = 3H_3PO_4$

Les sels de l'acide métaphosphorique, les métaphosphates, sont obtenus d'habitude par déshydratation des orthophosphates primaires :

$2NaH_2PO_4 \xrightarrow{200^0C} Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$

$3Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{270^0C} 2Na_3P_3O_9 + 3H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les métaphosphates sont des polymères cycliques ou en chaînes ayant un degré de polymérisation élevé.

Parmi les composés cycliques, les plus connus sont les tri- et tétra métaphosphates alcalins. Ce sont des composés cycliques correspondant à la formule $(NaPO_3)_n$, n = 3 ou 4, pour lesquels on a gardé le nom de sels des acides métaphosphoriques. Leurs structures sont semblables à celles des acides.

Le métaphosphate de sodium dissout les oxydes métalliques en donnant des verres différement colorés. Ainsi le cobalt donne un verre bleu :

$NaPO_3 + CoO = CoNaPO_4$

On forme directement une perle de métaphosphate sur une boucle de platine en chauffant, dans la flamme du chalumeau, le «sel de phosphore» du commerce, $NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$:

$NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O = NaPO_3 + NH_3 + 5H_2O$

Les métaphosphates des métaux alcalino-terreux, chauffés au-dessus de 1500^0C, perdent du pentaoxyde de phosphore et se transforment en orthophosphates :

$3Ca(PO_3)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2P_2O_5$

Les polyphosphates en chaîne simple ont la formule générale $M_{n+2}{}^{I}P_nO_{3n+1}$, n pouvant prendre de valeurs de 4 jusqu'à 10 (Figure 16) :

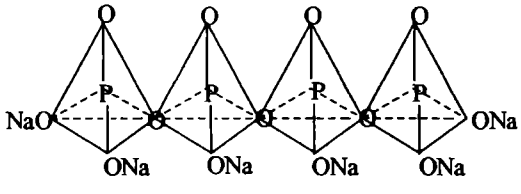


Figure 16. Structure de $Na_6P_4O_{13}$

Il y a aussi des polyphosphates bi- et tridimensionnels qui présentent des liaisons P-O-P entre chaînes (Figure 17) :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

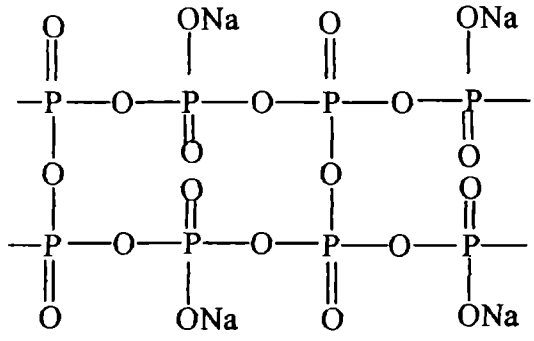


Figure 17. Structure des polyphosphates bidimensionnels

3.Les diacides du phosphore

Ce sont des acides condensés correspondant à la formule générale $H_4P_2O_n$, n variant de 5 à 8 : -acide pyrophosphoreux, $H_4P_2O_5$;

-acide hypophosphorique, $H_4P_2O_6$;

-acide pyrophosphorique, $H_4P_2O_7$;

-acide peroxodiphosphorique, $H_4P_2O_8$.

Acide pyrophosphoreux, $H_4P_2O_5$

On le prépare par l'intermédiaire de son sel de baryum, obtenu à son tour par déshydratation du phosphite acide correspondant :

$Ba(H_2PO_3)_2 = BaH_2P_2O_5 + H_2O$

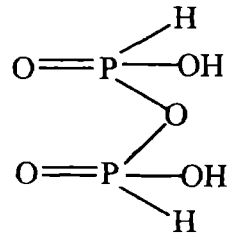
Le pyrophosphite de baryum, traité en solution diluée par l'acide sulfurique, donne l'acide pyrophosphoreux, très instable, qui reprend rapidement de l'eau pour revenir à l'état d'acide phosphoreux.

On a cependant pu le faire cristalliser en aiguilles, en déshydratant l'acide phosphoreux par PCl_3 vers 30^0C, en courant de dioxyde de carbone, et en laissant le liquide obtenu sur P_2O_5 :

$5H_3PO_3 + PCl_3 = 3H_4P_2O_5 + 3HCl$

On a proposé pour cet acide une structure qui rend compte de sa dibasicité :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



En le chauffant en présence de l'eau, il dismute :

$2H_4P_2O_5 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + PH_3$

Acide hypophosphorique, $H_4P_2O_6$

On le trouve parmi les produits d'oxydation lente du phosphore blanc en présence d'air et d'eau :

$2P + 2H_2O + + 2O_2 = H_4P_2O_6$

On peut aussi obtenir soit l'acide, soit ses sels, en oxydant le phosphore rouge par du permanganate de potassium, de l'eau oxygénée en solution alcaline ou par de l'hypochlorite de sodium :

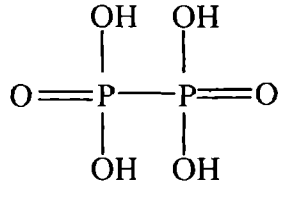
$6P + 8KMnO_4 + 4KOH = 3K_4P_2O_6 + 8MnO_2 + 2H_2O$

$2P + 4H_2O_2 + 2NaOH = Na_2H_2P_2O_6 + 4H_2O$

$2P + 4NaClO + 2H_2O = H_4P_2O_6 + 4NaCl$

L'acide hypophosphorique est un intermédiaire entre l'acide phosphoreux et l'acide orthophosphorique. Le diamagnétisme de la molécule et les mesures cryoscopiques montrent qu'il s'agit bien d'un dimère, $(H_2PO_3)_2$.

Étant un acide tétrabasique, on peut le représenter par la formule suivante :



L'acide se présente sous forme des cristaux incolores, fusibles à 55^0C, très hygroscopiques. En présence d'une petite quantité d'eau les cristaux sont détruits :

$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Il est réducteur, mais plus faible que l'acide phosphoreux. Une solution de permanganate de potassium est décolorée lentement :

$$5\ H_4P_2O_6 + 2KMnO_4 + 2H_2O + 3H_2SO_4 = 10H_3PO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

En neutralisant la solution d'acide par du carbonate de sodium, on précipite les hypophosphates $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ ou $Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$.

Acide pyrophosphorique, $H_4P_2O_7$

Entre 200 et 215^{0}C, l'acide orthophosphorique perd de l'eau de constitution en donnant l'acide pyrophosphorique, $H_4P_2O_7$. Mais on ne peut pas s'arrêter exactement au point voulu et obtenir ainsi l'acide pur.

On réalise plus aisément cette déshydratation en chauffant légèrement un mélange d'acide orthophosphorique et d'oxychlorure de phosphore qui agit comme déshydratant :

$$5H_3PO_4 + POCl_3 = 3H_4P_2O_7 + 3HCl$$

En évaporant la solution dans le vide et en refroidissant vers -10^{0}C, on obtient des cristaux de $H_4P_2O_7$ pur.

Plus utilisée est la méthode qui passe par l'intermédiaire d'un pyrophosphate :

$$2Na_2HPO_4 \xrightarrow{200^0C} Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Ce sel de sodium est passé au sel de plomb qu'on purifie facilement. La suspension aqueuse est décomposée par un courant d'hydrogène sulfuré :

$$Pb_2P_2O_7 + 2H_2S = H_4P_2O_7 + 2PbS$$

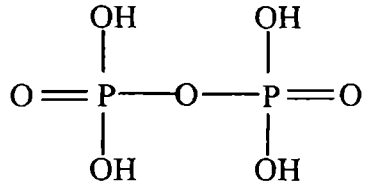
On peut aussi obtenir des pyrophosphates par calcination des orthophosphates mixtes contenant un cation volatil. Ainsi, le phosphate ammoniaco-magnésien perd de l'eau et de l'ammoniac à chaud :

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

L'acide pur se présente sous forme des aiguilles microscopiques, déliquescentes.

C'est un acide tétrabasique, pour lequel on peut attribuer la formule suivante :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Il hydrolyse en donnant l'acide orthophosphorique :

$H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4$

Acide peroxodiphosphorique, $H_4P_2O_8$

L'oxydation anodique de l'ion phosphorique (en solution de K_2HPO_4, mais non de Na_2HPO_4) conduit à la formation de peroxodiphosphate de potassium :

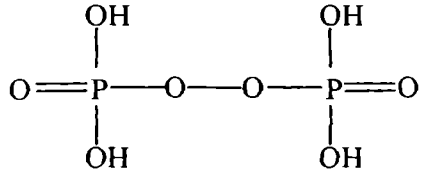
$2PO_4^{3-} \rightarrow P_2O_8^{4-} + 2e^-$ (oxydation anodique)

$P_2O_8^{4-} \xrightarrow{(+H_2O)} PO_5^{3-} + PO_3^-$ (hydrolyse)

On peut obtenir l'acide par oxydation de l'acide pyrophosphorique avec de l'eau oxygénée :

$H_4P_2O_7 + H_2O_2 = H_4P_2O_8 + H_2O$

La formule développée contient un groupement peroxo :



Ces peroxophosphates sont très instables et perdent rapidement leur oxygène en solution. Ils présentent donc des propriétés oxydantes. Ainsi, le manganèse divalent en solution acide est oxydé à permanganate, les iodures à iode, l'aniline à nitroso et nitrobenzène :

$H_4P_2O_8 + 2KI + 2H_2O = 2H_3PO_4 + I_2 + 2KOH$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.4. L'ARSENIC

Les sulfures naturels d'arsenic, le réalgar (rouge-brun) et l'orpiment (jaune citron) sont connus depuis l'antiquité. Les grecs leur donnèrent le nom de « arsenikon » qui signifie mâle. Cette étymologie se rattacherait à d'anciennes conceptions suivant lesquelles les métaux étaient départagés en mâles et femelles suivant leur facilité ou difficulté de réaction avec d'autres métaux. Plus tard, le nom *arsenic* fut transféré à l'élément lui-même.

L'arsenic a été isolé vers 1250 par Albertus Magnus. Il a chauffé du sulfure d'arsenic avec du savon, donnant lieu à la sublimation de l'arsenic. En 1649, on indique dans le manuel d'alchimie de Schroeder deux méthodes pour la fabrication de l'arsenic élémentaire. Ce n'est que beaucoup plus tard - au début du 19ème siècle – qu'une recherche structurée de l'arsenic a été menée par Berzelius.

État naturel

L'arsenic est peu abondant à l'état natif ; c'est une masse grise, de texture lamellaire, souillée notamment par l'antimoine, le bismuth et le fer. Sous forme combinée il est assez abondant et réparti sur toute la surface terrestre.

Les minéraux les plus répandus sont **le réalgar (As_4S_4)** et **l'orpiment (As_2S_3).** On trouve aussi un nombre considérable d'arséniures métalliques (de fer, de nickel et de cobalt) et de sulfoarséniures, dont le plus important est **l'arsénopyrite** ou **mispickel (FeAsS)**. Parmi les produits d'altération de ces minéraux primaires, il faut en outre citer l'oxyde, As_2O_3, qui apparaît sous deux formes allotropiques, **la claudélite** et **l'arsénolite.**

Préparation

L'arsenic est surtout obtenu comme sous-produit des métallurgies du plomb, du cuivre et du cobalt.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les techniques de fabrication sont basées sur la volatilisation de ses composés suivie par la réduction de ces derniers.

L'arsenic est obtenu soit par calcination à l'abri de l'air du mispickel, de la cobaltite ou d'autre sulfoarsénure :

$4FeAsS \rightarrow 4FeS + As_4$

soit par le grillage de ces composés, quand on passe par As_2O_3 qui sera ensuite réduit :

$2FeAsS + 5O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2 + As_2O_3$

$2As_2O_3 + 3C = As_4 + 3CO_2$

La purification se fait par redistillation en présence d'un peu de charbon de bois qui crée une atmosphère réductrice.

Formes allotropiques. Propriétés physiques de l'arsenic.

L'arsenic se présente sous plusieurs formes mais deux d'entre elles sont plus importantes : **l'arsenic jaune** cristallisant dans le système cubique et **l'arsenic gris** ou métallique qui cristallise dans le système rhomboédrique.

La première forme est soluble dans le sulfure de carbone. Il est très instable et se transforme spontanément en arsenic métallique qui est insoluble dans ce solvant. On peut l'obtenir en condensant brusquement à l'abri de la lumière, la vapeur d'arsenic dans de sulfure de carbone maintenu à 0^0C. Par évaporation du solvant à basse température (15^0C) et refroidissement de la solution concentrée (-70^0C) on obtient une masse jaune, cristalline, légèrement soluble dans la glycérine et le benzène. La cryoscopie conduit à attribuer à la molécule d'arsenic dissous la formule As_4, correspondant à celle du phosphore blanc.

On ne peut conserver cette forme qu'à l'abri de la lumière et à basse température.

L'arsenic gris ou métallique (As_α) est la variété ordinaire, celle que l'on obtient par diverses réactions. Il cristallise dans le système rhomboédrique avec la même structure que l'antimoine et le bismuth. Il conduit l'électricité et la chaleur. Volatil au-dessus de 100^0C, il sublime rapidement à 615^0C, sans fondre.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pour l'obtenir à l'état liquide il faut le chauffer sous la pression de sa vapeur, c'est-à-dire en tube scellé de silice. On trouve un point de fusion de 817^0C sous 36 atm. La densité de sa vapeur correspond à la molécule As_4 et décroît avec la température, à 1700^0C correspondant à As_2.

Il existe encore plusieurs variétés amorphes dont l'une, l'arsenic noir (As_β), s'obtient notamment en faisant passer de l'hydrogène arsénié dans un tube en verre chauffé où il se dépose sous forme d'un miroir.

Propriétés chimiques

L'activité chimique de l'arsenic est beaucoup moins marquée que celle du phosphore. Comme la variété jaune est instable, il s'agit donc de propriétés de la variété métallique. Cette variété ne s'oxyde que lentement à l'air humide à la température ordinaire. Elle reste inaltérée dans l'air ou l'oxygène sec jusqu'à environ 200^0C. Au-dessus de cette température il devient luminescent en s'oxydant rapidement. Il y a combustion vive vers 400^0C avec formation de As_2O_3 (on remarque que, à la différence du phosphore, l'arsenic donne l'oxyde à l'état trois d'oxydation).

L'arsenic pulvérisé s'enflamme dans le fluor, dans le chlore et dans la vapeur de brome en donnant des trihalogénures.

L'acide chlorhydrique dissout l'arsenic en présence d'air ou d'oxygène. L'acide nitrique concentré donne un dégagement de vapeurs nitreuses et de l'acide arsénique, H_3AsO_4. L'acide sulfurique lui aussi est réduit à chaud à l'état de gaz sulfureux :

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

$$2As + 5H_2SO_4 = 2H_3AsO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$$

Contrairement à ce qui se passe pour le phosphore blanc, l'arsenic ne se dissout pas dans les bases alcalines en solution, mais la soude et la potasse fondues sont attaquées avec formation d'orthoarsénites et d'hydrogène arsénié:

$$2As + 3NaOH = Na_3AsO_3 + AsH_3$$

L'arsenic donne avec un grand nombre de métaux des alliages où l'analyse thermique montre souvent la présence de composés définis, les arséniures. Ceux-ci

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sont des substances solides, d'aspect métallique, qui cristallisent d'habitude dans des réseaux type NaCl, pyrite ($FeAs_2$, $CoAs_2$, $PtAs_2$) ou nickéline (NiAs, CrAs). On connaît des arséniures qui dérivent formellement de l'hydrogène arsénié, AsH_3 (K_3As, Na_3As, Cu_3As_2, Ca_3As_2, Mg_3As_2), de l'hydrure hypothétique AsH ($ZnAs_2$, $CdAs_2$) et des arséniures de compositions variables (MnAs, CoAs, NiAs, Fe_3As_2, Co_3As_2, Co_5As_2, Ni_5As_2).

Les arséniures des métaux alcalins sont décomposés facilement par l'eau, avec dégagement d'hydrogène arsénié. Ceux des métaux alcalino-terreux réagissent lentement avec l'eau mais rapidement avec les acides dilués. Par oxydation, les arséniures passent en arsénites et arséniates. Les arséniures des métaux de transition, à quelques exceptions, sont résistants à l'action de l'eau et des acides. Ils se décomposent entre 400 et 800^0C.

6.4.1. Trihydrure d'arsenic (Arsine), AsH_3

Préparation

On l'obtient dans un grand nombre de réactions. La méthode la plus utilisée est la réduction de l'oxyde arsénieux ou des arsénites par l'hydrogène naissant :

$$As_2O_3 + 9H = AsH_3 + 3H_2O$$

En décomposant les arséniures métalliques (d'aluminium ou de zinc) par des acides dilués il y a dégagement d'hydrogène arsénié :

$$AlAs + 3HCl = AsH_3 + AlCl_3$$

On peut avoir également de l'hydrogène arsénié par l'électrolyse des solutions arsénieuses ou arséniques.

Propriétés physiques et chimiques

L'arsine est un gaz incolore, d'odeur alliacée. Liquéfié, bout à $-62,5^0$C et se solidifie à -117^0C. La densité à l'état gazeux est 2,7 g/cm^3, ce qui correspond à la formule AsH_3. Peu soluble dans l'eau.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le gaz préparé par ces méthodes ne reste pas longtemps à l'état de pureté car il se décompose lentement à la lumière, dès la température ordinaire, en donnant un dépôt d'arsenic sur les parois du récipient qui le contient. Cette décomposition est fortement accélérée par l'humidité.

En solution aqueuse, AsH_3 ne présente pas de caractère alcalin et on ne connaît pas de combinaisons de l'hydrure d'arsenic avec les acides. Le radical AsH_4^+ (arsonium), homologue aux NH_4^+ et PH_4^+ n'a pas été identifié, mais on connaît des dérivés d'arsonium quaternaires, comme $(C_6H_5)_4AsCl$, chlorure de tétraphényl-arsonium.

C'est un réducteur puissant. Il brûle à l'air :

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$$

L'arsine réagit énergiquement avec les halogènes en donnant des trihalogénures et lorsque l'halogène n'est pas dans une quantité suffisante, l'arsenic se dépose à l'état métallique. De même dans un courant insuffisant d'oxygène. Si on écrase la flamme sur une surface froide on obtient un miroir d'arsenic métallique. C'est la preuve Marsh, pour reconnaître l'arsenic. Ce dépôt se dissout dans une solution d'hypochlorite de sodium :

$$2As + 5NaClO + 3H_2O = 2NaH_2AsO_4 + 3NaCl + 2HCl$$

En solution concentrée de nitrate d'argent il se forme un précipité jaune qui peut aussi servir pour identifier l'arsenic (la preuve Gutzeit):

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = AsAg_3 \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3$$

En diluant cette solution, il se forme un précipité noir d'argent métallique :

$$AsAg_3 \cdot 3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3AsO_3 + 3HNO_3$$

Des dérivés AsR_3 analogues aux amines tertiaires se forment par action d'un organozincique sur le trichlorure d'arsenic :

$$3Zn(CH_3)_2 + 2AsCl_3 = 2As(CH_3)_3 + 3ZnCl_2$$

Cette substitution des hydrogènes par des radicaux carbonés augmente nettement la stabilité du composé.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.4.2. Composés halogénés de l'arsenic

Les composés du type AsX_3 sont les plus stables et la tendance à former des composés du type AsX_5 est peu marquée. Le tableau 29 rassemble les constantes physiques des halogénures d'arsenic ayant une existence certaine.

Tableau 29. Propriétés physiques des halogénures d'arsenic

Type	Composé	État d'agrégation	Couleur	Point d'ébullition (^{0}C)	Point de fusion (^{0}C)
AsX_3	AsF_3	Liquide	Incolore	63	-8,5
	$AsCl_3$	Liquide	Incolore	130	-18
	$AsBr_3$	Solide	Jaune	221	33
	AsI_3	Solide	Rouge	403	141
AsX_5	AsF_5	Gaz	Incolore	-53	-80

On peut obtenir les trihalogénures par union directe des éléments, ou encore, dans le cas du fluor et chlore, par action de l'halogénure d'hydrogène sur As_2O_3 :

$$As_2O_3 + 6HX \rightleftharpoons 2AsX_3 + 3H_2O$$

Cette réaction étant réversible, on opère en général, en distillant un mélange de As_2O_3, CaF_2 (ou NaCl) et H_2SO_4 concentré :

$$As_2O_3 + 6NaCl + 3H_2SO_4 = 2AsCl_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

En présence d'un excès de HCl, il est même possible, à l'ébullition, de chasser quantitativement l'arsenic de ses solutions sous forme de $AsCl_3$. Cette réaction est utilisée en analyse quantitative, pour séparer l'arsenic d'autres éléments.

Les trihalogénures hydrolysent ; il y a formation intermédiaire d'un oxyhalogénure (mais aucun n'a pas été séparé), puis d'acide arsénieux :

$$AsCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons As(OH)_2Cl + 2HCl$$

$$AsCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons As(OH)_3 + 3HCl$$

En présence d'un déshydratant tel que H_2SO_4 concentré, $AsCl_3$ se reforme.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le trichlorure d'arsenic est très toxique ; à une concentration de vapeur de 0,1mg/l dans l'air il irrite fortement les voies respiratoires, tandis qu'à l'état liquide produit de graves brûlures sur la peau.

Parmi les pentahalogénures, seul qui a une existence certaine est AsF_5.

On l'obtient à partir de trifluorure d'arsenic sur lequel on fait réagir le fluor à froid ou, plus simplement, un mélange de SbF_5 et de brome, vers 50^0C :

$$AsF_3 + 2SbF_5 + Br_2 = AsF_5 + 2SbBrF_4$$

On condense dans l'air liquide le gaz qui se dégage. Il est incolore et décomposé par l'eau en H_3AsO_4 et HF. Il forme avec les fluorures alcalins des sels doubles, qui sont en réalité des complexes, par exemple $K_2AsF_7 \cdot H_2O$.

En dissolvant du chlore dans le trichlorure d'arsenic, à basse température, on obtient du pentachlorure d'arsenic, un solide très instable, qui se décompose au-dessus de -50^0C.

6.4.3. Composés oxygénés de l'arsenic

Les composés oxygénés de l'arsenic sont moins nombreux que ceux du phosphore. Les plus importants sont : As_2O_3, H_3AsO_3, As_2O_5 et H_3AsO_4.

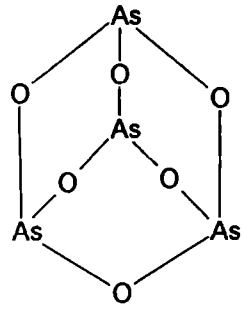
Trioxyde de diarsenic, As_2O_3 (anhydride arsénieux)

Lorsque l'arsenic brûle dans l'oxygène ou dans l'air, ou lorsqu'on grille des composés sulfurés de l'arsenic, il se forme uniquement de l'oxyde d'arsenic trivalent As_2O_3 (différence avec le phosphore).

Propriétés physiques

Il existe deux variétés allotropiques énantiotropes du trioxyde d'arsenic, plus la forme vitreuse. La variété α, stable à la température ordinaire, forme des cristaux cubiques. Elle est identique à l'arsénolite naturelle et est formée par des molécules As_4O_6, avec une structure urotropique :

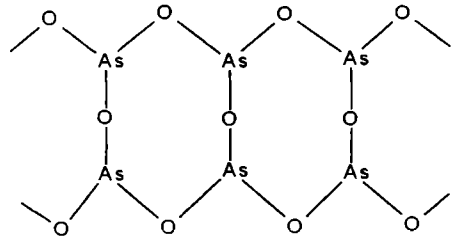
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



As_4O_6

On obtient directement la variété cubique en dissolvant à chaud l'oxyde du commerce, vitreux, dans HCl et en faisant cristalliser par refroidissement.

À 221^{0}C, elle se transforme réversiblement en variété monoclinique β. La variété monoclinique, bien que métastable à la température ordinaire, est également connue dans la nature (la claudélite). Elle est polymère, $(As_2O_3)_n$:



$(As_2O_3)_n$

L'oxyde monoclinique fond à 312^{0}C en tube scellé, sous la pression de sa vapeur. Par refroidissement du liquide sans précaution, il se solidifie sous forme vitreuse transparente. La forme vitreuse est plus soluble dans l'eau que la forme cristalline.

Quelle que soit sa forme, l'oxyde chauffé à l'air sublime à partir de 200^{0}C, sans fondre. Jusqu'à 800^{0}C, la densité de la vapeur correspond à la formule As_4O_6. Au-dessus il y a dissociation et à 1800^{0}C il n'y a que de molécules monomères.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Propriétés chimiques

Le trioxyde d'arsenic est très facilement réduit par le carbone de bois, par l'hydrogène naissant, par les hypophosphites ou par les sels stanneux avec précipitation d'arsenic brun :

$3SnCl_2 + 6HCl + As_2O_3 = 2As + 3SnCl_4 + 3H_2O$

Il apparaît donc comme oxydant.

Par contre, en présence des oxydants (ozone, H_2O_2, halogènes, oxyacides) il agit comme réducteur en s'oxydant à H_3AsO_4 :

$2I_2 + As_2O_3 + 5H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_4 + 4HI$

$4HNO_3 + 3As_2O_3 + 7H_2O \rightleftharpoons 6H_3AsO_4 + 4NO$

Dans certaines conditions, la dernière réaction conduit à la formation d'un mélange à peu près équimoléculaire de NO et NO_2 ce qui donne N_2O_3 par condensation.

Le caractère réducteur du trioxyde d'arsenic se manifeste également à l'état anhydre. C'est ainsi qu'introduit dans une masse de verre en fusion, il transforme les silicates ferriques, fortement colorés, en sels ferreux pratiquement incolores, ce qui lui vaut le surnom de "savon des verriers".

Les alcalis fondus le transforment en arséniate avec libération d'hydrogène :

$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + H_2O + 2H_2$

Comme nous avons vu, As_2O_3 est peu soluble dans l'eau, mais il l'est davantage dans les solutions acides ou basiques ce qui résulte de son caractère amphotère, la fonction anhydride étant cependant beaucoup plus marquée.

Acides arsénieux

La solution aqueuse de trioxyde d'arsenic est en effet légèrement acide ayant un pH voisin de 5 pour la solution concentrée à froid et qui correspond à un monohydrate de l'anhydride, $As_2O_3 \cdot H_2O$ ($HAsO_2$ - acide métaarsenieux) ou à un trihydrate, $As_2O_3 \cdot 3H_3O$ (H_3AsO_3 - acide orthoarsenieux).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les sels correspondants sont les métaarsénites provenant de l'acide méta-arsénieux ou orthoarsénites qui proviennent de l'acide orthoarsénieux. Aucun de ces acides n'a été isolé à l'état solide.

Les solutions aqueuses possèdent un caractère amphotère, à cause de la dissociation de l'acide :

$HAsO_2 \rightleftharpoons H^+ + AsO_2^-$ ou

$HAsO_2 \rightleftharpoons OH^- + AsO^+$

En solution fortement acide, l'acide $As(OH)_3$ se dissocie d'après l'équilibre :

$As(OH)_3 \rightleftharpoons As^{3+} + 3HO^-$

On admet l'existence en solution aqueuse de l'acide ortho-arsénieux dissocié en trois étapes :

$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + HAsO_3^{2-} \rightleftharpoons 3H^+ + AsO_3^{3-}$

La première acidité correspond à un pK de 9,5, les deux autres sont très faibles.

En suivant par conductométrie la neutralisation de la solution arsénieuse par une base forte, on peut mettre en évidence un point anguleux correspondant à l'addition d'une molécule de soude pour $½As_2O_3$. Autrement dit, une seule acidité des acides arsénieux est notable. À ce point de vue il reviendrait donc d'admettre la seule existence de l'acide méta-arsénieux $HAsO_2$, monoacide, mais l'existence d'orthoarsénites fait préférer la première supposition.

Les arsénites connus se rattachent soit à l'acide ortho soit à l'acide méta. Les méta-arsénites alcalins sont solubles et fortement hydrolysés :

$KAsO_2 + H_2O = HAsO_2 + KOH$

Ceux de métaux lourds sont généralement peu solubles. On peut les préparer facilement en traitant un sel métallique par l'arsénite de sodium. C'est ainsi qu'on obtient l'arsénite triargentique, Ag_3AsO_3, jaune, insoluble dans l'eau mais soluble dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Quand on précipite un sel de cuivre(II) par un arsénite alcalin, on obtient le "vert de Scheele", $CuHAsO_3$, utilisé autrefois comme pigment. Si on part de l'acétate de cuivre on obtient un acétato-arsénite de cuivre, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, connu sous le nom de "vert de Schweinfurt" ou encore "vert de Paris", pigment beaucoup plus brillant que le vert de Scheele mais aussi toxique.

$$4Cu(CH_3COO)_2 + 6NaAsO_2 = 3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2 + 6NaCH_3COO$$

Les solutions d'acide arsénieux ou les solutions acides d'arsénites présentent des propriétés oxydo-réductrices comme l'anhydride.

Pentaoxyde de diarsenic, As_2O_5 (anhydride arsénique)

On ne peut pas l'obtenir par combustion de l'arsenic à l'air, la température atteinte, par le fait de la combustion vive, décompose As_2O_5. On l'obtient par déshydratation de l'acide ortho-arsénique ou par oxydation de l'oxyde As_2O_3 :

$$2H_3AsO_4 \xrightarrow{200^0C} As_2O_5 + 3H_2O$$

$$2As_2O_3 + 3Br_2 = 2AsBr_3 + As_2O_5 + \tfrac{1}{2}O_2$$

C'est un corps solide, blanc, amorphe, qui sous l'action de la chaleur vers 400^0C se décompose en anhydride arsénieux et oxygène.

L'hydrogène et les métaux le réduisent à chaud : $As_2O_5 + 5H_2 = 2As + 5H_2O$

L'acide chlorhydrique est oxydé toujours à chaud :

$$As_2O_5 + 10HCl = 2AsCl_3 + 5H_2O + 2Cl_2$$

Au contact de l'eau il se transforme en H_3AsO_4.

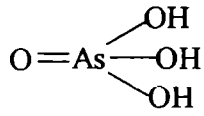
L'acide arsénique, H_3AsO_4

On l'obtient par oxydation de l'anhydride arsénieux par le chlore ou par l'acide nitrique : $As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + NO + NO_2$

L'acide est très soluble dans l'eau d'où par évaporation se sépare un hydrate cristallin, $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sa formule de constitution :



analogue à celle de l'acide phosphorique, montre qu'il est un triacide, plus faible que H_3PO_4 et moins stable que lui.

Non seulement qu'il se déshydrate, mais il perd de l'oxygène et tend à donner des dérivés de As^{3+}, d'où on voit son caractère oxydant :

$$H_3AsO_4 + H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2SO_4 + H_3AsO_3$$

Avec l'acide chlorhydrique concentré il se dégage du chlore :

$$H_3AsO_4 + 5HCl = AsCl_3 + 4H_2O + Cl_2$$

On connaît les trois séries de sels : MH_2AsO_4, M_2HAsO_4, M_3AsO_4 qui présentent les mêmes relations de solubilité que les phosphates. Ils sont d'ailleurs isomorphes.

Les orthoarséniates alcalins sont obtenus par la dissolution du pentaoxyde de diarsenic dans des alcalis. Ils sont tous toxiques et servent comme insecticides et germicides. Les plus utilisés à ce but sont les arséniates de calcium, $Ca_3(AsO_4)_2$ et $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot CaO$, obtenus en traitant la chaux éteinte avec la solution résultée par l'oxydation à l'air de l'arsénite de sodium ou par l'oxydation de As_2O_3 avec de l'acide nitrique. L'arséniate ammoniaco-magnésien, $(NH_4)[Mg(H_2O)_6]AsO_4$ est isomorphe de $(NH_4)[Mg(H_2O)_6]PO_4$ et ces deux sels se décomposent de la même manière :

$$2(NH_4)[Mg(H_2O)_6]AsO_4 \rightarrow Mg_2As_2O_7 + 2NH_3 + 13H_2O$$

Mais ni l'acide pyro-, ni l'acide métaarsénique ne sont connus, car l'état As^{5+} est instable.

L'ion AsO_4^{3-} est identifié par les mêmes réactifs que l'ion PO_4^{3-}. Par exemple, avec le nitrate d'argent, il se forme Ag_3AsO_4, un précipité brun-rouge, soluble en ammoniac, avec formation de $Ag_3AsO_4 \cdot 4NH_3$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.4.4. Dérivés sulfurés de l'arsenic

Les principaux sulfures sont : le réalgar ou monosulfure, As_4S_4 ; l'orpiment ou sesquisulfure, As_2S_3 et le pentasulfure, As_2S_5.

Le réalgar, As_4S_4

On le trouve dans la nature au voisinage des volcans et de certains filons de plomb et d'argent.

Il se prépare industriellement par fusion des constituants ou par fusion du soufre avec un excès d'anhydride arsénieux :

$$4As + 4S = As_4S_4$$

$$2As_2O_3 + 7S = As_4S_4 + 3SO_2$$

Au delà de 700^0C, As_4S_4 se dissocie en As_2S_2. Il brûle à l'air à une température légèrement inférieure à la température d'inflammation et se transforme en sesquisulfure et anhydride arsénieux :

$$6As_2S_2 + 3O_2 = 4As_2S_3 + As_4O_6$$

L'oxydation vive par le salpêtre ($NaIO_3$) se fait avec une flamme brillante blanche (en pyrotechnie – feu indien).

Il dissocie, par chauffage, en As_2S_2 qui, à son tour, dismute en donnant un dépôt d'arsenic et As_2S_3, soluble à l'ébullition dans des solutions concentrées de sulfures alcalins:

$$As_4S_4 \rightarrow 2As_2S_2 \rightarrow 2As + 2As_2S_3$$

$$As_2S_3 + Na_2S = 2NaAsS_2$$

Une réaction analogue se produit par ébullition avec les solutions alcalines :

$$2As_2S_3 + 4KOH = 3KAsS_2 + KAsO_2 + 2H_2O$$

On voit donc que, à la fin, c'est As_2S_3 qui subit ces transformations.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La molécule du réalgar, dont la structure est représentée dans la figure 18, contient deux atomes d'arsenic au-dessus du plan des atomes de soufre et encore deux au-dessous de ce plan :

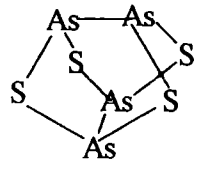


Figure 18. La structure du réalgar, As_4S_4

L'orpiment, As_2S_3

On peut l'obtenir par fusion du soufre avec le réalgar ou avec l'anhydride arsénieux ou en chauffant un mélange en proportions déterminées de pyrite et de mispickel. Par voie humide, on l'obtient en traitant l'acide arsénieux par H_2S, en milieu fortement acide. En solution neutre, As_2S_3 reste en suspension colloïdale, tandis qu'en solution alcaline, il forme les thioarsénites solubles :

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$$

Ce sulfure se dissout donc dans les bases à partir de pH = 8, en formant des arsénites et des thioarsénites :

$$As_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsO_3 + Na_3AsS_3 + 3H_2O$$

Par action d'un polysulfure alcalin, il se forme du thioarséniate :

$$As_2S_3 + 3Na_2S_2 = 2Na_3AsS_4 + S$$

C'est un composé dimère, As_4S_6, analogue à P_4O_6.

Le pentasulfure d'arsenic, As_2S_5

L'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution très acide d'arséniate alcalin donne lentement à froid un précipité jaune qui serait As_2S_5. À chaud, la réaction aboutit à un mélange où domine As_2S_3 et soufre. Il y a deux réactions successives :

Réduction : $2As^{5+} + 2H_2S \rightarrow 2As^{3+} + 2S + 4H^+$

Précipitation : $2As^{3+} + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6H^+$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

As_2S_5 est un corps amorphe, jaune citron, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans les solutions de sulfures ou dans les bases alcalines :

$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$

Les thioarséniates sont décomposés en solutions acides :

$2Na_3AsS_4 + 6HCl = 6NaCl + As_2S_5 + 3H_2S$

Tous ces sulfures sont des composés à liaison covalente.

6.4.5. Composés organo-métalliques de l'arsenic

L'arsenic forme un grand nombre de composés organiques qui peuvent contenir de 1 jusqu'à 6 liaisons arsenic-carbone, dérivant soit de As(III), soit de As(V).

Les composés totalement substitués sont les *arsines tertiaires*, AsR_3, les *cations arsonium*, $[AsR_4]^+$, les *pentaorganoarsoranes*, AsR_5 et les *hexaarylarséniates* $[AsR_6]^-$.

Les arsines tertiaires, très utilisées comme ligands dans la chimie coordinative, se préparent par la réaction du trichlorure d'arsenic avec des réactifs organo-magnésiens ou lithium-organiques :

$2AsCl_3 + 3MgR_2 \rightarrow 2AsR_3 + 3MgCl_2$

$AsCl_3 + 3LiR \rightarrow AsR_3 + 3LiCl$

Autres classes de composés organiques sont les *arsines primaires*, $RAsH_2$, les *arsines secondaires*, R_2AsH, les *organohalogénures d'arsenic* trivalent, R_nAsX_{3-n} (n = 1,2) et pentavalent, R_nAsX_{5-n} (n = 1-4), ou des acides de type $RAs(OH)_2$, $R_2As\text{-}OH$, $RAs(O)(OH)_2$ et $R_2As(O)OH$ et leurs dérivés (esters, anhydrides, amides). On connaît aussi des composés avec des liaisons arsenic-arsenic : *diarsines*, $R_2As\text{-}AsR_2$, cyclopolyarsines, $(RAs)_n$ (n = 5,6) et de nombreux *hétérocycles* contenant l'arsenic comme hétéroatome.

Bien que les composés organiques de l'arsenic soient toxiques, en petites quantités ils peuvent être utilisés comme médicaments. *Salvarsan*, un dérivé de l'arsénobenzène substitué avec des groupements OH et NH_2 aux noyaux aromatiques (figure 19), a été utilisé, avant de l'apparition des antibiotiques, au traitement de la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

syphilis. Sa découverte par Paul Ehrlich (1909) a marqué le commencement de la chimiotérapie basée sur les produits organiques de synthèse.

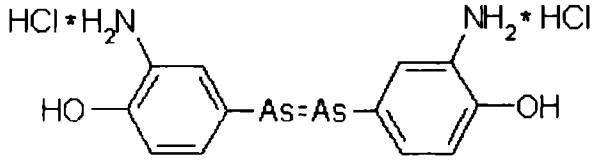


Figure 19. Structure du salvarsan

Utilisations de l'arsenic et de ses composés

La demande d'arsenic métal est très limitée. Il entre dans la fabrication de certains alliages de plomb et de cuivre. Le métal de haute pureté est utilisé dans la fabrication des semi-conducteurs tels que l'arséniure de gallium et l'arséniure d'indium pour l'électronique.

Ses oxydes et ses sels, dont l'arséniate de calcium ou de plomb, ont des propriétés insecticides et germicides.

Du trisulfure d'arsenic (As_2S_3) ajouté à du verre procure une bonne perméabilité à la lumière infrarouge. On utilise aussi l'orpiment comme pigment jaune. Le trioxyde d'arsenic, composé très toxique, est utilisé pour la mort aux rats.

On utilise des composés d'arsenic comme médicaments lorsqu'on ne dispose pas d'antibiotiques ou lorsqu'on ne peut pas administrer ces derniers. Ainsi, du triiodure d'arsenic (par voie interne) est utilisé lors du cancer du sein, de la lèpre et de maladies de la peau. On utilise par voie externe du sulfure d'arsenic dans le cas d'affections cutanées (psoriasis) mais également comme substance épilatoire. Actuellement, l'acide arsénieux est prescrit dans les leucémies myéloïdes chroniques seul ou en association. Parmi les composés organiques encore utilisés dans la médecine il y a l'acide 3-acétylamino-4-oxyphénylarsonique (Stovarsol, Spirocid), l'acide méthylarsonique (sel de sodium)-Arrhenal et diméthylarsinate (cacodylate) de sodium, $(CH_3)_3AsO(ONa)$, ces deux derniers utilisés au traitement des anémies.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7. LE 14^{e} GROUPE

7.1. CARACTÉRISATION GÉNÉRALE DU GROUPE

Les composants de ce groupe sont: le carbone, le silicium, le germanium, l'étain et le plomb.

À l'exception du carbone et du silicium qui sont des non-métaux, les autres éléments du groupe sont des métaux.

Le carbone est le composant de base du règne animal et végétal, tandis que le silicium, celui du règne minéral.

Quelques constantes physiques de ces éléments sont indiquées dans le tableau 30.

Tableau 30. Constantes physiques des éléments du groupe 14

Symbole	C	Si	Ge	Sn	Pb
Numéro atomique	6	14	32	50	82
Poids atomique	12	28,09	72,59	118,69	207,10
Point de fusion(^{0}C) Diamant Graphite	 >3500 3653 sublim.	1413	958	235,8	327,4
Point d'ébullition(^{0}C)	3927	2630	2700	2362	1755
Rayon atomique (nm)	0,077	0,117	0,122	0,140	0,154
Dureté (échelle Mohs)	10 (diamant)	7	6,3	1,5-1,8	1,5
Affinité électronique (kJ/mol)	153,9	133,6	119	107,3	35,1
Énergie d'ionisation (kJ/mol) (eV/atome)	 1086,2 11,26	 786,5 8,15	 762,1 7,88	 708,6 7,33	 715,5 7,41
Électronégativité (échelle de Pauling)	2,5	1,9	1,9	1,8	1,85

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On voit sur ce tableau que la variation des propriétés physiques des éléments constituant le groupe reflète l'accentuation du caractère métallique de haut en bas. Ainsi, les électronégativités, les points de fusion, les points d'ébullition, les énergies d'ionisation diminuent du carbone jusqu'à plomb. Les valeurs de ces constantes un peu plus élevées pour le plomb sont dues au fait que les orbitales *f* existantes dans la configuration électronique du plomb sont plus diffuses et leur écranation est faible.

La différence entre le carbone et le plomb est plus accusée que dans les autres groupes entre le premier et le dernier élément.

La diminution de l'électronégativité se voit bien dans la stabilité remarquable des hydrocarbures vis-à-vis de l'instabilité des composés hydrogénés du plomb.

De plus, en considérant les électronégativités des éléments (C = 2,5; Si = 1,9; Ge = 1,9), on observe que ces valeurs sont voisines de l'électronégativité de l'hydrogène (2,1) ce qui signifie que leurs composés présentent un degré prononcé de covalence.

La configuration électronique de ces éléments est ns^2np^2. Comme les orbitales *p* ont une énergie plus élevée que celles *s*, les électrons *p* peuvent être éliminés indépendamment et plus facilement que ceux *s*, ce qui imprime la valence deux aux éléments, surtout à ceux lourds où la paire d'électrons *s* reçoit une stabilité semblable à celle des électrons de l'hélium.

Cette configuration électronique permet au moins théoriquement la formation des composés tétravalents positifs ; mais cette chose-là n'est pas possible que pour les éléments les plus lourds (Sn, Pb), ces composés étant eux aussi instables.

En admettant la formation du cation C^{4+}, sa stabilité est minimale à cause de la grande différence entre la charge et le rayon. Il présente un grand pouvoir polarisant sur l'anion auprès duquel il se trouve et la liaison devient covalente.

Plus l'élément est lourd, plus la possibilité de perdre des électrons est marquée et le caractère ionique des combinaisons s'accentue. Ainsi, les chlorures de carbone, de silicium et de germanium sont liquides et covalents, tandis que ceux d'étain et de plomb présentent un certain caractère d'ionicité.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le carbone est le seul élément capable de former de doubles ou de triples liaisons avec lui-même ou avec l'azote et l'oxygène.

Pour le silicium, son gros volume empêche le recouvrement des orbitales *p* et *d* pour former de multiples liaisons. C'est pour cette raison que SiO_2 est polymère et non une molécule simple comme l'est CO_2.

La forte tendance des atomes de carbone de s'unir entre eux en formant des chaînes fournit de nombreux composés organiques et aussi des édifices cristallins complexes constitués uniquement de carbone, tels que le diamant et le graphite.

Cette tendance n'est plus si accusée pour le silicium, bien qu'on observe l'existence des silanes, des silicates, des silicones où il y a des liaisons Si-Si, mais aussi des liaisons Si-O.

La décroissance de cette tendance de former des chaînes se voit bien dans le tableau 31 où sont portées les valeurs des chaleurs de liaison entre les atomes de carbone et de silicium et celles avec l'oxygène.

Tableau 31. Les chaleurs de liaison E-E et E-O (kJ/mol)

Liaison	Énergie de liaison	Liaison	Énergie de liaison
C-C	344	C-O	353
Si-Si	187	Si-O	432
Ge-Ge	263	Ge-O	659
S-S	51	S-O	336

Comme les valeurs de l'énergie de liaison sont comparables pour C-C et C-O, cela signifie qu'il y a une faible tendance des hydrocarbures de s'oxyder, tandis que pour les silanes la stabilité est moins marquée, ils pouvant être facilement transformés en composés oxygénés.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les seuls composés ioniques formés par le carbone et le silicium sont ceux avec les métaux alcalins et alcalino-terreux (carbures et siliciures), tandis qu'avec les métaux de transition on rencontre des composés du type métalliques (interstitiels).

Le plomb forme avec le carbone et le silicium des alliages.

La comparaison des propriétés chimiques des oxydes permet de déterminer le caractère de l'élément. Tandis que CO_2 se comporte comme un anhydride acide faible, les oxydes de type MO_2 (M = Si, Ge, Sn) sont des amphotères.

Pour les oxydes du type EO ce caractère va en s'atténuant progressivement de haut en bas pour devenir basique (PbO).

L'existence de deux séries de sels (EX_2 et EX_4) peut s'expliquer aussi en s'appuyant sur leurs configurations électroniques. En effet, ces éléments possèdent tous, sur la couche externe, deux électrons *s* et deux, *p*. Plus l'élément est lourd, plus la difficulté de perdre les électrons *p* est moins marquée. Pour cette raison, l'étain et le plomb forment des halogénures du type EX_2 qui sont de vrais sels. Le carbone forme des halogénures du type EX_4 qui sont covalents et ne réagissent pas avec l'eau, tandis que le silicium et surtout l'étain et le plomb donnent des tétrahalogénures qui subissent l'hydrolyse dès la température ordinaire.

Les dimensions des ions jouent-elles aussi un rôle très important de point de vue de la stabilité des combinaisons. C'est ainsi que le carbone ne peut pas donner lieu à la formation d'un ion complexe CF_6^{2-} étant données les dimensions réduites de ces deux éléments ; l'enveloppement du carbone par les ions F^- est complet dès qu'on atteint CF_4. Mais au fur et à mesure que les dimensions de l'ion central augmentent, non seulement l'ion EF_6^{2-} est stable, mais aussi ECl_6^{2-}. Il existe même les ions SnF_8^{4-} ou PbF_8^{4-}.

La conclusion qui s'impose est que le carbone forme surtout composés covalents à l'état quatre d'oxydation, tandis que le plomb forme des composés stables à l'état deux d'oxydation ayant un caractère ionique prononcé.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.2. LE CARBONE

État naturel. Le carbone se trouve à l'état élémentaire sous forme de diamant et graphite. Dans l'atmosphère et dans les eaux naturelles il existe sous forme de dioxyde de carbone provenu des processus de respiration, de fermentation, de combustion etc. Importantes roches sédimentaires sont sous forme de carbonates. Les plus répandus dans la nature sont : **$CaCO_3$ - le calcaire**, **$MgCO_3$ - la magnésite**, **$BaCO_3$ - le witérite**, **$SrCO_3$ - le strontionite**, **$CaMg(CO_3)_2$ - la dolomite**, etc. La craie, qui apparaît sous forme de gros gisements, est un carbonate de calcium d'origine biologique composé de coquilles microscopiques de foraminifères. Les coraux sont formés toujours de carbonate de calcium.

Bien que le carbone n'apparaisse que dans de petites proportions (0,09%) sur la terre, il a contribué plus que les autres éléments à la détermination de l'aspect actuel de notre planète étant le composant principal du règne animal et végétal.

De gros gisements fossiles, riches en charbon, sont conservés à l'abri de l'oxygène atmosphérique. Il y a deux classes de tels gisements : les charbons de terre et les bitumes. Les charbons fossiles ou les charbons de terre sont formés de plantes par transformations biologiques (sous l'action des micro-organismes) et chimiques, à la longue, en absence de l'oxygène. Au cours de ces transformations anaérobies, l'oxygène contenu dans les matériaux initiaux a été éliminé sous forme d'eau et le dioxyde de carbone et l'azote sous forme d'ammoniac et d'azote. Ainsi, la concentration en carbone a augmenté avec l'age du gisement.

Il y a plusieurs espèces de charbon fossile : les charbons de terre, les charbons bruns et la tourbe. Les charbons de terre tels que l'anthracite et la houille sont les plus riches en carbone. Le lignite est une variété du charbon brun où on peut voir encore la structure initiale du bois. La tourbe, une variété inférieure du charbon, se forme même dans nos jours des mousses et des plantes aquatiques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les bitumes sont des mélanges compliqués de matériaux organiques, hydrocarbures solides et liquides, noirs, imbibés dans des diverses roches (schistes bitumineux, argiles etc). Le pétrole est aussi un bitume. Ils proviennent des êtres microscopiques marins (plancton) qui se sont déposés au fond des mères intérieures où ont soumis des transformations anaérobies (biochimiques et chimiques réductrices).

Les gaz naturels combustibles sont constitués du méthane presque pur (99,9%), soit mélangé de l'azote, de l'hydrogène sulfuré ou même de l'hélium.

Propriétés physiques du carbone

À l'état pur le carbone existe sous deux formes allotropiques : **le diamant et le graphite**. Il y a aussi de nombreuses variétés du carbone amorphe formées de particules microcristallines qui ont la structure du graphite.

Dans des conditions normales de température et pression, le graphite représente la forme stable ; le diamant finit par s'y transformer. Cette transformation légèrement exothermique débute vers 2000^0C, en absence de l'air et devient rapide à 3000^0C. D'autre part, le diamant étant plus dense (d= 3,5) que le graphite (d = 2,3), il est la forme stable sous des pressions élevées (plus de 1000 atm).

Le diamant est la forme naturelle la plus pure du carbone. Il est incolore lorsqu'il est pur, très dur (10, dans l'échelle de Mohs) et il ne peut donc être taillé que par sa propre poudre. Son indice de réfraction élevé, n = 2,407 pour la lumière rouge et 2,465 pour celle violette, explique l'éclat de ses « feux » ou éclat adamantin. Il est un mauvais conducteur d'électricité et de chaleur.

L'étude cristallographique par réfraction de rayons X révèle une symétrie cubique à faces centrées avec la moitié des vides tétraédriques occupés; la disposition relative est alors telle que chaque atome de carbone relié à quatre autres atomes se trouve au centre d'un tétraèdre régulier (Figure 20). Les distances C-C sont équivalentes entre elles et d'ordre de 1,54 Å. La compacité du réseau cristallin et la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

haute symétrie de la structure sont la cause des propriétés physiques spéciales du diamant.

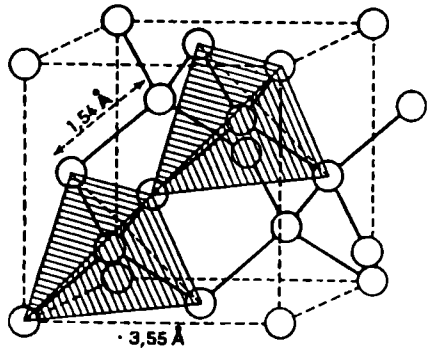


Figure 20. Maille élémentaire du diamant

La haute température de vaporisation (environ 4000 ^{0}C), le manque de la phase liquide et la grande chaleur de vaporisation égale à celle d'atomisation (171,7 kcal/mole) s'expliquent par le fait que, au passage de l'état solide à l'état gazeux sont détruites les liaisons covalentes. Comme l'énergie de liaison C-C est si grande (81 kcal/mole) c'est normal que les cristaux soient durs.

Les propriétés optiques sont-elles aussi en concordance avec sa structure cristalline. La transparence totale vis-à-vis de la lumière visible et ultraviolette jusqu'à 1500 Å prouve que les électrons de la liaison C-C du diamant ne peuvent être excités par ces fréquences.

Le diamant est insoluble dans tous les solvants organiques.

On peut obtenir du diamant artificiel (diamant industriel noir) si on chauffe du graphite à 3000^{0}C sous une pression de 125000 atm en présence d'un catalyseur (Fe, Pt, Cr). Une autre méthode consiste dans le passage du méthane sur une poudre diamantine à une faible pression et à 1000^{0}C. Dans ces conditions, une partie du carbone obtenu par décomposition thermique du méthane se dépose sur la poudre sous forme de diamant et le reste se transforme en graphite.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Propriétés chimiques du diamant

Le diamant se distingue des autres variétés par sa faible affinité chimique. Chauffé dans le vide, il commence à noircir à partir de 100^0C par suite de sa transformation en graphite ; à 3000^0C cette réaction est rapide. Dans une atmosphère inerte (N_2, Ar, H_2) la transformation est observable à des températures plus basses.
La combustion fournit du dioxyde de carbone. Elle commence vers 700^0C et au-delà de 800^0C devient vive. Le diamant n'est pas oxydé par le mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique concentré, mais le mélange de permanganate de potassium et d'acide sulfurique le transforme en dioxyde de carbone même à la température ambiante.

Le graphite

Dans la nature le graphite se forme par décomposition du dioxyde de carbone d'origine volcanique ou par transformation des charbons ou du pétrole sous l'action de la chaleur et de la pression. Il contient presque toujours des impuretés. On en élimine, en général, la plus grande partie par flottation, après broyage. Le graphite est entraîné par les mousses, lavé, filtré et séché. On complète parfois la purification par voie chimique en le traitant par HCl qui dissout les oxydes métalliques, puis par Na_2CO_3 et même par HF, pour éliminer la silice.

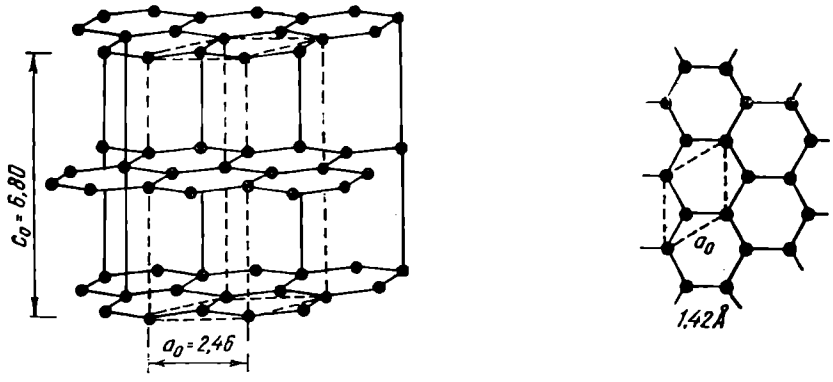
À l'état pur, il se présente sous forme de plaques ou de prismes plats, à base hexagonale, noir ou gris, opaque, onctueux à toucher et adhérant à toutes surfaces sur lesquelles il est frotté, en laissant des traces (sa dureté est 1 dans l'échelle Mohs).

À cause de cette propriété il est utilisé pour la fabrication des crayons (le mot graphite provient de grecque, graphein = écrire). Il sublime à la pression normale.

Son réseau cristallin est constitué par un empilement de feuillets hexagonaux, séparés les uns des autres à une distance de 3,4Å (Figure 21; a). En plan, la distance interatomique est de 1,42 Å. Chaque atome de carbone est entouré par trois autres atomes, l'angle de la liaison de 120^0 correspondant à une hybridation sp^2 (Figure 21, b). La grande distance entre les plans explique le clivage du graphite. La présence des

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

électrons délocalisés rend compte de la conductibilité électrique du graphite parallèle aux plans hexagonaux, de sa conductibilité thermique et de la couleur noire.



a b

Figure 21. Le réseau cristallin du graphite

Le graphite peut-être reproduit artificiellement par plusieurs procédés : action de la chaleur sur toute autre variété du carbone ; dissolution du carbone dans le fer ou dans d'autres métaux et cristallisation par refroidissement ; décomposition thermique d'hydrocarbures ou de carbures métalliques etc.

Combinaisons lamellaires du graphite. Les faibles liaisons entre les plans hexagonaux d'atomes du carbone permettent la pénétration d'atomes, de molécules ou d'ions des autres espèces, en formant des composés d'insertion.

Les particules insérées occupent généralement des positions bien définies par rapport aux atomes de carbone des feuillets ; dans les cas limites où toutes ces positions sont occupées, les composés ont une formule définie.

La nature de la liaison dans ces composés lamellaires semble dépendre des dimensions des corps insérés.

Les éléments et radicaux fortement électronégatifs (fluor, oxygène, hydroxyle) semblent liés au carbone par liaisons covalentes, grâce à sa quatrième valence. Ce type de liaison modifie la couleur et réduit la conductibilité électrique du graphite, en fixant les électrons libres.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Au contraire, les atomes et radicaux de grand rayon et les molécules insérées, se trouvent en contact avec un nombre élevé d'atomes de carbone ; il y a alors une résonance entre les diverses types de liaisons, comme dans les métaux. Dans ce type de composés les propriétés du graphite se conservent ou même s'accentuent.

Il s'agit de composés avec les métaux alcalins, avec l'acide sulfurique et d'autres acides forts, avec des certains sels de métaux de transition etc.

Les composés non-conductibles du graphite sont poudres blanches où les autres propriétés du graphite disparaissent-elles aussi (l'opacité, la conductibilité calorique).

Le fluorure du graphite est obtenu en chauffant le graphite désaéré dans une atmosphère de fluor à 400^0C. Le fluor est absorbé en quantités variables jusqu'on atteint le rapport maximum F:C = 1:1. Par chauffage, $(CF)_n$ se décompose, parfois avec explosion, en formant des fluorocarbures (CF_4, C_2F_6 etc) et du charbon noir.

L'oxyde de graphite est obtenu en oxydant le graphite avec l'acide nitrique fumant, chlorate de potassium or permanganate de potassium dans l'acide sulfurique concentré. Le rapport C :O varie avec les conditions de travail en tendant vers la valeur 1:2, qui n'a jamais été atteinte. La distance entre les plans d'atomes de carbone, si le composé est bien sec, est de 6-7 Å, mais par absorption de l'eau, d'alcools ou d'acétone la distance peut augmenter jusqu'à 19 Å.

Par l'électrolyse de l'acide sulfurique concentré à l'anode de graphite il se produit la réaction suivante :

$$C_m + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons [C_m^+.HSO_4^-.2H_2SO_4] + H^+ + e$$

où m varie avec la quantité du courant utilisé. À la place de l'anode, on peut utiliser, pour éliminer les électrons cédés du graphite, des oxydants tels que HNO_3, CrO_3, $KMnO_4$ dissous dans H_2SO_4. Le sulfate d'hydrogène et graphite a une surface polie bleu foncé. Les ions HSO_4^- sont introduits entre les feuillets du graphite, ce qui correspond à une augmentation de l'espacement de ces couches. Il est stable seulement en présence d'acide concentré ; l'eau l'hydrolyse en régénérant le graphite.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les métaux alcalins ayant un gros rayon (Rb, K, Cs) forment des composés interstitiels lorsqu'ils sont chauffés avec le graphite à 400^0C. Leur composition est variable :C_8K, $C_{16}K$, $C_{24}K$ etc. L'augmentation de la conductibilité électrique de ces composés du graphite peut-être expliquée par la formation de liaisons métalliques entre les atomes de potassium et ceux de carbone du réseau. Tandis que le graphite est diamagnétique, C_8K présente un paramagnétisme même plus fort que celui du potassium et indépendant de température.

On connaît encore beaucoup d'autres composés du graphite de ces deux types.

Le carbone amorphe. Sous ce nom on désigne toutes les espèces de carbone artificiel qui par leurs propriétés s'éloignent du graphite et du diamant.

On divise ces espèces, d'après leur mode d'obtention, en deux catégories principales : les carbones de pyrogénation et les carbones de réaction.

Les carbones amorphes ne sont pas de formes allotropiques du carbone ; ils renferment, le plus souvent, mélangés au graphite, de l'hydrogène et de l'oxygène, parfois de l'azote et d'autres impuretés. Voilà, par exemple, quelques types de carbones amorphes : le charbon de sucre, le charbon de bois, le coke, le noir de fumée, le noir animal etc.

Propriétés chimiques du carbone

La forme la plus réactionnelle du carbone c'est la forme amorphe. Le carbone est un des réducteurs le plus fort.

Par combustion du carbone, soit dans l'air, soit dans l'oxygène, il se forme du monoxyde de carbone (combustion incomplète) ou du dioxyde de carbone (combustion totale).

La réaction avec l'hydrogène peut se produire dans des diverses conditions :

$C + 2H_2 \xrightarrow{1200^0C} CH_4$

$2C + H_2 \xrightarrow{arcelectrique} C_2H_2$ etc

Avec les halogènes il se forme des halogénures du type CX_4 (X= F, Cl).

L'azote donne avec le carbone, dans l'arc électrique, du cyanogène :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2C + N_2 = (CN)_2$

Le caractère réducteur se manifeste aussi vis-à-vis des oxydes métalliques, des nitrates, des sulfates, des acides correspondants :

$C + CuO = Cu + CO$

$4C + Na_2SO_4 = Na_2S + 4CO$

$C + H_2SO_4 = CO + SO_2 + H_2O$

Avec de la vapeur d'eau il y a formation du gaz d'eau :

$C(coke) + H_2O = CO + H_2$

À très haute température et en particulier dans le four électrique, le carbone se combine directement avec beaucoup de métaux, en formant des carbures.

Les carbures peuvent être obtenus aussi par réduction d'un oxyde métallique par un excès de carbone dans les mêmes conditions or par chauffage d'un métal en présence des hydrocarbures adéquats.

Les carbures métalliques se groupent d'après leurs propriétés dans les catégories suivantes :

-carbures réfractaires (ceux de Ti, Zr, Hf, V, Nb,Ta, Mo, W) aux points de fusion très élevés, bons conducteurs d'électricité, résistants à l'eau et aux acides.

On doit les considérer comme véritables alliages où les atomes de carbone viennent s'insérer régulièrement dans les espaces vides du réseau cristallin du métal (composés d'insertion). La liaison métallique est ainsi à peine modifiée et la conductibilité électrique conservée.

Beaucoup de ces carbures sont très durs (dureté Mohs de l'ordre de 10), d'où leur emploi industriel pour la construction d'outils.

-carbures covalents formés par de non-métaux. Par exemple, le silicium et le bore ont presque le même volume et la même électronégativité que le carbone, en formant donc des carbures typiquement covalents. La structure du carbure de silicium (carborundum) est tridimensionnelle où les atomes de silicium et de carbone sont entourés tétraédriquement les uns par les autres. Ce composé est très dur et stable chimiquement et s'est pour cela qu'on l'utilise comme abrasif.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-***carbures salins*** formés par de métaux fortement électropositifs.

Ils possèdent des réseaux cristallins ioniques, à points de fusion assez élevés, non conducteurs, décomposés par l'eau et par des acides dilués, avec dégagement d'hydrures de carbone.

Suivant la taille du cation métallique, le réseau des anions est plus au moins déformé ; s'il est petit, les anions C^{4-} peuvent rester régulièrement repartis et l'hydrolyse donne alors uniquement du méthane (Be_2C, Al_4C_3), sinon, il apparaît des groupements -C-C- qui à l'hydrolyse peuvent donner de l'acétylène (CaC_2, BaC_2, Na_2C_2, K_2C_2) ou de la propine (Mg_2C_3).

$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$

$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$

$Mg_2C_3 + 4H_2O = C_3H_4 + 2Mg(OH)_2$

7.2.1. COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE

On connaît pour le carbone les oxydes suivants : CO, C_3O_2, C_5O_2, CO_2 et $C_{12}O_9$. De ceux-là seuls CO, C_3O_2 et CO_2 sont mieux étudiés.

Dans le tableau 32 sont présentés touts les composés oxygénés du carbone (oxydes, acides et sels) :

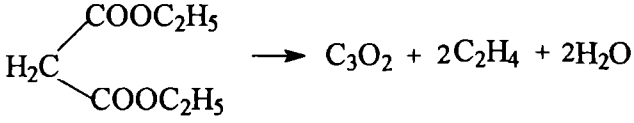
Tableau 32. Composés oxygénés du carbone

Degrés d'oxydation	Oxydes	Oxyacides	Sels
0<...<I	Oxydes graphitiques Formule limite C_2O	-	-
0<...<II	C_3O_2	$CH_2(COOH)_2$	
+II	CO	HCOOH	M^ICOOH
+III		$H_2C_2O_4$	$M^I_2C_2O_4$
+IV	CO_2	H_2CO_3 $H_2C_2O_6$	M^IHCO_3, $M^I_2CO_3$ $M^I_2C_2O_6$ $M^I_2CO_4$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dioxyde de tricarbone, C_3O_2

On l'obtient par déshydratation du malonate d'éthyle ou de l'acide malonique en présence du P_2O_5 à 300^0C :



$$H_2C(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow C_3O_2 + 2C_2H_4 + 2H_2O$$

C_3O_2 est un gaz incolore, réfrigérant et toxique. Il se décompose vers 200^0C suivant la réaction :

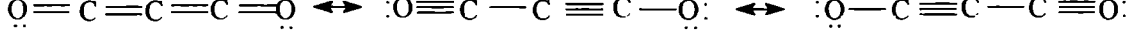
$$C_3O_2 \rightarrow CO_2 + 2C_{graphitique}$$

À une température plus grande, il y a formation du CO :

$$C_3O_2 \xrightarrow{600^0C} 2CO + C$$

Même à la température ordinaire, C_3O_2 n'est pas stable et se polymérise en formant un solide rouge, soluble dans l'eau, mal défini.

Les études structurales et spectrales ont montré que la molécule de C_3O_2 est linéaire. Les distances de liaison sont C-C, 1,30Å et C-O, 1,20Å. On suppose alors que la linéarité de la molécule et les longueurs des liaisons sont dues aux plusieurs structures en résonance :



Monoxyde de carbone, CO

Il se trouve en petites quantités dans les émanations volcaniques et dans l'atmosphère comme résultat de la pollution.

Étant un produit industriel on le prépare en tant que gaz d'air ou gaz d'eau à partir du coke, de l'air et de l'eau, respectivement. Le mélange en contient aussi de l'azote, de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Pour certaines synthèses (CH_4, CH_3OH, carburants synthétiques etc) on a besoin du mélange « $CO + H_2$ », tel qu'il

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

est, dont il suffit d'ajuster la composition et d'utiliser un catalyseur convenable pour obtenir le produit désiré.

Les synthèses se produisent conformément aux réactions suivantes :

$2C + O_2 + 4N_2 = 2CO + 4N_2 \quad \Delta H = -26{,}4$ Kcal/mol

$C + H_2O = CO + H_2 \quad \Delta H = 31{,}4$ Kcal/mol

$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO \quad \Delta H = 41{,}2$ Kcal/mol

Le dernier équilibre, connu sous le nom d'équilibre de Boudouard joue un rôle important dans la métallurgie du fer. La réaction étant endothermique, une augmentation de la pression et une diminution de la température déplacent l'équilibre vers la gauche. Donc, CO est métastable à la température ordinaire. Au-dessus de 1000 ^{0}C, la réaction est pratiquement totale et CO est le seul produit qui s'obtienne.

À partir du méthane on peut obtenir le monoxyde de carbone par les réactions suivantes :

$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$

$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$

$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$

Toutes ces réactions étant lentes, leur effet thermique (endo ou exo) est toujours marqué. Elles ne se produisent donc qu'à une température bien déterminée et certaines d'entre elles nécessitent l'adjonction d'un catalyseur.

Dans le laboratoire, le monoxyde de carbone est obtenu par déshydratation de l'acide formique par l'acide sulfurique vers 100^{0}C :

$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$

Ainsi, CO apparaît comme l'anhydride de HCOOH. Mais cette déshydratation n'est pas réversible à la température ordinaire et c'est pour cela que CO est considéré comme un oxyde neutre.

Le monoxyde pur s'obtient par l'action du sodium sur le carbonate de phényle :

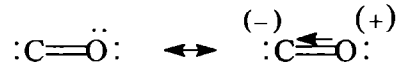
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$(C_6H_5)_2CO_3 + 2Na = CO + 2C_6H_5ONa$

Propriétés physiques

À la température ordinaire, CO est un gaz, incolore, inodore, sans goût et toxique. Il est à peine plus léger que l'air (d = 0,9670), donc il se mélange bien à lui, ce qui augmente le danger d'empoisonnement. Le point d'ébullition (p.é. = -191,4^{0}C), le point de fusion (-207^{0}C), la viscosité etc sont très voisins de ceux de l'azote. Les deux molécules sont isostères, comportant chacune 10 électrons.

La distance internucléaire expérimentale est 1,127Å. Pour une simple liaison C-O est 1,43Å, tandis que pour une, triple, est 1,103Å. Ces valeurs-là sont en concordance avec une triple liaison C-O. La forte énergie de liaison C-O (254-256 Kcal/mol) constitue un autre argument pour une telle liaison. Mais la distribution des électrons est symétrique. En acceptant une double liaison, le moment dipolaire aurait plus grand que celui réel et c'est pour cette raison qu'on accepte une autre structure où il y a un déplacement d'un doublet électronique vers le carbone :



Le monoxyde de carbone est diamagnétique ce qui est en accord avec le diagramme des orbitales moléculaires.

Propriétés chimiques

Le monoxyde de carbone est en équilibre métastable à la température ordinaire. À partir de 400^{0}C, surtout en présence d'un catalyseur, il y a l'équilibre :

$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C \qquad \Delta H = -42$ Kcal/mol

Nous avons discuté cet équilibre à la préparation du CO.

Au-dessus de 1000^{0}C, CO est stable et sa dissociation n'a pas lieu qu'à des températures très élevées.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bien que CO soit un fort réducteur, il peut-être réduit par l'hydrogène, par les métaux alcalins, le magnésium, le bore etc.

Avec l'hydrogène on obtient des produits différents, suivant les conditions. Ainsi, à la pression normale, vers 200^0C, sur un catalyseur de Ni, Co, Fe, on obtient des hydrocarbures aliphatiques, saturés ou non :

$$nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$$

En présence d'oxyde de zinc, sous une pression de 250 atm et une température de 300^0C, on obtient l'alcool méthylique :

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

La réduction effectuée à des températures et pressions déterminées et dans des proportions convenables, donne de petites chaînes qui par condensation forment, en présence de catalyseurs sur base de fer, des paraffines lourdes ou, en présence de catalyseurs sur base de cobalt ou nickel, des essences légères :

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons (-CH_2-) + H_2O$$

$$2CO + H_2 \rightleftharpoons (-CH_2-) + CO_2$$

$$(2n + 1)H_2 + nCO \rightleftharpoons C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

$$2nH_2 + nCO \rightleftharpoons C_nH_{2n} + nH_2O$$

$$(n + 1)H_2 + 2nCO \rightleftharpoons C_nH_{2n+2} + nCO_2$$

Mais le monoxyde de carbone joue d'habitude le rôle de réducteur. Ainsi il brûle dans l'oxygène ou dans l'air en se transformant en dioxyde de carbone :

$$CO + 1/2O_2 = CO_2$$

La température d'inflammation varie avec la proportion des gaz, avec la nature des parois du vase, avec le degré d'humidité etc.

Les halogènes donnent avec CO, COX_2, avec le soufre, COS.

En présence de la vapeur d'eau il y a la conversion du CO en CO_2 :

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -10 \text{ Kcal/mol}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ainsi, pour obtenir seulement de l'hydrogène on élimine le dioxyde de carbone par sa dissolution dans l'eau sous pression.

Le rôle de réducteur se manifeste aussi vis-à-vis de certains oxydes métalliques (Fe_2O_3, Ag_2O, Al_2O_3), d'oxydes de non-métaux (I_2O_5, SO_2), d'oxyacides (H_2SO_4) etc.

$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$

$Ag_2O + CO = 2Ag + CO_2$

$Al_2O_3 + 3CO + 3Cl_2 = 3CO_2 + 2AlCl_3$

$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$

$I_2 + CO + H_2O = 2HI + CO_2$

$H_2SO_4 + CO = SO_2 + CO_2 + H_2O$

D'autres oxydes métalliques (CaO, MnO_2, Na_2O_2) sont transformés en carbonates :

$CaO + H_2O + CO = CaCO_3 + H_2$

$MnO_2 + CO = MnCO_3$

$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$

Bien que l'oxyde de carbone soit une base Lewis faible, une des plus importantes propriétés est son habilité d'agir comme un ligand donneur vers des métaux de transition en formant des métaux-carbonyles. Par exemple, $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Mn_2(CO)_{10}$, $PdCl_2(CO)_2$, $IrCl(CO)(PR_3)_2$ (R = radical alkyle ou aryle), $RuCl_2(CO)_2(PR_3)_2$. Cette habilité du CO de former des liaisons avec les métaux de transition est attribuée au fait qu'il existe aussi, outre son caractère donneur, une « back-donation » d'électrons des orbitales *d* du métal vers les orbitales antiliantes π du CO, ce qui stabilise la liaison.

Il est un composé fortement toxique en formant avec l'hémoglobine, carboxyhémoglobine, stable, qui n'a plus la capacité de fixer l'oxygène. Une quantité de 6,25 mg /l provoque la mort dans une heure.

On peut le détecter et dosé par la réduction du I_2O_5 à l'iode (la réaction de Ditte) et le dosage de l'iode résulté avec le thiosulfate de sodium.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dioxyde de carbone, CO_2

Il se trouve dans l'air dans une proportion de 0,03%, en volumes, disons à peu près 6.10^{11} tonnes. La quantité de CO_2 dans l'atmosphère est presque constante à cause du brassage par le vent.

Il y a de grandes quantités dans les eaux minérales, dans les émanations volcaniques etc.

Il se forme par plusieurs processus :

- combustion du carbone et de tous ses dérivés organiques ;
- dissociation thermique des carbonates ;
- fermentation alcoolique ;
- phénomènes respiratoires des êtres vivants.

Et cependant, l'industrie le prépare pour le livrer au commerce en brûlant le coke et le purifiant par absorption dans des amines. Le dioxyde de carbone est après, éliminé par chauffage et il est livré au commerce dans des bouteilles à l'état liquide.

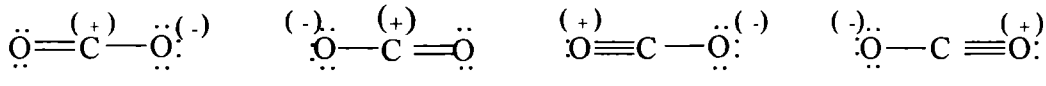
Propriétés physiques

Le dioxyde de carbone est un gaz incolore, à odeur piquante, avec un goût faible acide. Il peut-être facilement liquéfié par compression. Par détente, il se forme la neige carbonique. Il est soluble dans l'eau en formant une solution acide. L'eau de Seltz est une « solution » de dioxyde de carbone conservée dans des bouteilles en verre sous pression de 3 à 6 atm.

Il y a, en solution, un équilibre entre CO_2 dissous et celui combiné sous forme d'acide carbonique :

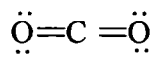
$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

Pour expliquer l'absence du moment dipolaire de la molécule on accepte plusieurs structures en résonance:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Conformement aux diagrammes des orbitales moléculaires les distances C-O sont caractéristiques pour une double liaison ce qui est en accord avec la structure:



Propriétés chimiques

La molécule de CO_2 est stable; elle dissocie à haute température. La dissociation commence vers 1000^0C et finit à 5000^0C.

$CO_2 \rightleftharpoons CO + O \qquad \Delta H = 68$ Kcal/mol

Étant saturé de point de vue électronique, sa réactivité est faible.

On peut distinguer deux types de réactions :

-réduction du dioxyde de carbone à haute température par de forts réducteurs ;

-son caractère acide.

Le dioxyde de carbone est réduit au rouge par le carbone, par l'hydrogène, par les métaux:

$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO \qquad \Delta H = 42$ Kcal/mol

$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad \Delta H = 10$ Kcal/mol

En présence des catalyseurs, la réduction se produit jusqu'au méthane ou alcool:

$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H = -41{,}7$ Kcal/mol

$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H = -15{,}3$ Kcal/mol

$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C$

$CO_2 + M = MO + CO \quad (M = Zn, Fe, Ni, Co, Cu)$

$2CO_2 + 5M = MC_2 + 4MO \quad (M = Ca, Be)$

Il réagit avec l'hydrogène sulfuré, au rouge:

$CO_2 + H_2S \rightleftharpoons CO + S + H_2O$

Avec des sulfures, à diverses températures, il se forme un mélange d'oxydes:

$3CO_2 + MS = MO + SO_2 + 3CO \quad (M = Mn, Zn)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'ammoniac réagit avec le dioxyde de carbone en formant soit carbamate d'ammonium à la température ordinaire, soit l'urée, au rouge (450^0C) et en présence d'un catalyseur (ThO_2) :

$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)(ONH_4)$ carbamate d'ammonium

$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$ urée

La solution de dioxyde de carbone dans l'eau a un caractère faiblement acide. On admet l'existence de l'acide carbonique, acide faible, qui donne naissance à deux types de sels : hydrogénocarbonates et carbonates neutres.

Carbonates. On connaît les carbonates neutres de presque tous les métaux.

Ceux des métaux alcalins sont solubles et fortement hydrolysés dans l'eau, si bien qu'ils jouent le rôle de bases alcalines :

$Na_2CO_3 + 2H_2O = H_2CO_3 + 2\ Na^+ + 2OH^-$

Ils sont stables thermiquement.

Le carbonate de sodium, connu sous le nom de la soude, constitue une des matières premières des plus importantes dans l'industrie.

On le prépare par le procédé N.Leblanc or par E.Solvay.

Le procédé Leblanc, très ancien, consiste dans la succession suivante des réactions :

$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$

$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$

$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$

Ce procédé a été remplacé par celui de Solvay: une solution ammoniacale imbibée de dioxyde de carbone, forme hydrogénocarbonate d'ammonium, qui est transformé en hydrogénocarbonate de sodium en le traitant par chlorure de sodium. Celui-là donne, par chauffage, le carbonate neutre :

$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$

$NH_4HCO_3 + NaCl \leftrightharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl$

$2NaHCO_3 \xrightarrow{chauffage} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Il cristallise sous forme de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. En perdant graduellement l'eau, il se transforme en carbonate presque anhydre :

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \xrightarrow{32,5^0C} Na_2CO_3 \cdot 7H_2O \xrightarrow{35^0C} Na_2CO_3 \cdot H_2O$$

On dit qu'il est éfleurescent.

Les carbonates des métaux alcalino-terreux sont insolubles dans l'eau et dissocient thermiquement :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Les carbonates des métaux de transition, de même que ceux des métaux à 18 électrons (Zn, Cd) n'existent que, si l'hydroxyde correspondant est une base assez forte. Il s'agit de carbonates de fer(II), de cobalt(II), de zinc(II). Ils sont d'ailleurs insolubles et instables.

Dans les cas où le produit de solubilité de l'hydroxyde est très petit, donc la base correspondante est faible, c'est l'hydroxyde qui précipite et non le carbonate. Par exemple, ceux de Fe^{3+}, Al^{3+} et Cr^{3+} :

$$2Al^{3+} + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 6Na^+ + 3CO_2$$

Les hydrogénocarbonates alcalins sont bien connus à l'état cristallin. Ils se décomposent réversiblement à des températures assez bases :

$$2NaHCO_3 \leftrightharpoons Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Les autres hydrogénocarbonates sont inconnus à l'état libre, mais, par exemple, pour ceux des métaux alcalino-terreux, on doit supposer leur formation en solution pour expliquer la dissolution du $CaCO_3$ en présence du dioxyde de carbone et de l'eau :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightharpoons Ca(HCO_3)_2$$

Cette réaction explique le transport des carbonates dans la nature et formation des stalactites et stalacmites.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Peroxocarbonates

Ces composés se forment par oxydation anodique d'une solution concentrée de carbonate au contact d'une anode de platine, à basse température et avec une forte densité de courant. La réaction principale qui y se produit est la suivante :

$2CO_3^{2-} \rightarrow C_2O_6^{2-} + 2e^-$

Les peroxocarbonates de sodium (Na_2CO_4 et $Na_2C_2O_6$) peuvent être préparés en traitant vers 0^0C le peroxyde de sodium avec le dioxyde de carbone :

$Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_4$

$Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow Na_2C_2O_6$

Na_2CO_4 peut se former aussi par action du peroxyde de sodium sur le phosgène :

$COCl_2 + 2Na_2O_2 = Na_2CO_4 + 2NaCl + 1/2O_2$

Chauffés à sec, les peroxocarbonates se décomposent facilement :

$K_2C_2O_6 \rightarrow K_2CO_3 + CO_2 + 1/2O_2$

L'eau ou les acides les décomposent avec formation de l'eau oxygénée :

$K_2C_2O_6 + 2H_2O = 2KHCO_3 + H_2O_2$

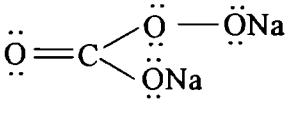
$K_2C_2O_6 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + H_2O_2 + 2CO_2$

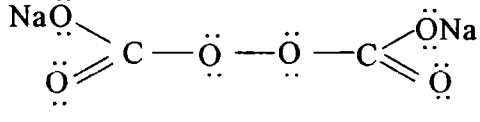
Ils sont des oxydants à cause de la présence du groupement «peroxo » :

$K_2C_2O_6 + 2KI = 2K_2CO_3 + I_2$

$K_2C_2O_6 + 2TiCl_3 + 4HCl = 2TiCl_4 + 2KCl + 2CO_2 + 2H_2O$

Les structures proposées pour ces peroxocomposés sont :





https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.2.2. Combinaisons du carbone avec le soufre

On connaît les sulfures suivants : C_4S, C_5S_2, C_3S_2, C_2S_3, CS_2 et CS, parmi lesquels les plus importants sont C_3S_2 et CS et CS_2.

Disulfure de tricarbone, C_3S_2

Il peut-être préparé par la réaction entre carbone et le sulfure de carbone dans un tube en quartz à 1000^0C, en présence d'un catalyseur métallique ou dans arc électrique avec électrode en zinc, dans sulfure de carbone :

$$2C + CS_2 = C_3S_2$$

$$3CS_2 + 4Zn = C_3S_2 + 4ZnS$$

Il se présente comme un solide orange, qui fond à peu près 0^0C, en formant un liquide rouge, lacrymogène. Par analogie avec l'oxyde correspondant on lui attribue la structure suivante : S = C = C = C = S.

Monosulfure de carbone, CS

Il se prépare par décomposition de la vapeur de disulfure de carbone par action des décharges électriques intenses ou par réaction entre sulfure de manganèse et graphite :

$$CS_2 \xrightarrow{decharges electriques} CS + S$$

$$MnS + C_{graphite} \xrightarrow{1400^0C} CS + Mn$$

Il polymérise rapidement sous forme d'une poudre virant de rouge-brun au noir. Il est insoluble dans l'eau, alcool, benzène, mais soluble dans l'acide sulfurique. Au-dessus de 300^0C il se décompose :

$$2CS = CS_2 + C$$

Disulfure de carbone, CS_2

CS_2 est le composé sulfuré du carbone le plus important. Il se trouve dans le gaz d'allumage, dans les produits gazeux résultés de la calcination de la houille, dans le pétrole etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La méthode industrielle pour sa préparation consiste dans le passage de la vapeur de soufre sur le carbone porté au rouge (900-1000^{0}C).

En remplaçant le carbone par le méthane ou par d'autres hydrocarbures on peut l'obtenir par les réactions suivantes :

$CH_4 + 4FeS_2 = CS_2 + 2H_2S + 4FeS$

$6CH_4 + 8SO_2 = 3CS_2 + 2S + 2CO + CO_2 + 12H_2O$

Le sulfure de carbone à l'état pur est un liquide incolore, mobile et réfringent, à une odeur aromatique. Impur, il a une odeur désagréable. Il bout à 46^{0}C et s'enflamme à 150^{0}C ; la vapeur de CS_2 prend feu en contact avec des corps chauds. La lumière le décompose lentement en le colorant en jaune. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, éther, acétone. Il est un bon solvant pour l'iode, le soufre, le phosphore blanc, le camphre, le caoutchouc, les halogénures de mercure etc. La propriété du disulfure de carbone d'être absorbé par le carbone actif et éliminé par action de la vapeur d'eau est utilisée pour le retenir des mélanges gazeux.

Par une forte compression (5000- 20000 atm) on obtient un polymère solide.

Propriétés chimiques

La réactivité du sulfure de carbone est très faible.

Il réagit avec l'hydrogène en formant l'hydrogène sulfuré et le méthane :

$CS_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2S$

Cette réaction est utilisée pour éliminer CS_2 du gaz d'éclairage.

Avec le fluor à froid donne plusieurs composés tels que : SF_4, SF_6, CF_4, C_6F_6 etc, tandis qu'avec le chlore les produits principaux sont :

$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$

Il brûle avec une flamme bleue, riche en radiations de faibles longueurs d'onde. Les mélanges de sulfure de carbone et oxygène sont explosifs :

$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2 \qquad \Delta H = -258$ kcal/mol

La vapeur d'eau, au-dessus de 150^{0}C et en présence de catalyseurs, le décompose :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$

Avec l'hydrogène sulfuré et le cuivre il y a formation du méthane:

$CS_2 + 2H_2S + 4Cu = CH_4 + 4CuS$

Il réagit avec l'ammoniac en formant le thiocyanure d'ammonium :

$CS_2 + 2NH_3 = H_2S + NH_4SCN$

L'acide sulfurique or le trioxyde de soufre le transforment en oxysulfure de carbone :

$CS_2 + H_2SO_4 = COS + SO_2 + S + H_2O$

$CS_2 + SO_3 = S + COS + SO_2$

COS est un produit intermédiaire puisqu'il est oxydé à la fin jusqu'à CO_2 et SO_2.

Une solution alcaline de cellulose donne avec le sulfure de carbone un produit visqueux de xantogénate de cellulose et de sodium, appelé viscose, une soie artificielle. CS_2 est utilisé comme solvant, comme insecticide, à la fabrication de la cellophane, de la soie artificielle, à la vulcanisation du caoutchouc etc.

Il est un composé toxique qui produit des maux de tête, la faiblesse des muscles et de la mémoire.

7.2.3. Composés cyaniques du carbone

Cyanogène, $(CN)_2$

Il se trouve à l'état libre dans la fumée de cigarettes et dans les gaz des fours à haute température.

Ce gaz inflammable est stable bien qu'il soit endothermique ayant une chaleur de formation de 71 kcal/mol.

Il peut-être obtenu par oxydation direct de l'acide cyanhydrique, en phase gazeuse, par l'air, en présence de l'argent comme catalyseur, par le chlore sur du carbone actif or de la silice, or par le dioxyde d'azote sur oxyde de calcium :

$2HCN + 1/2O_2 = (CN)_2 + H_2O$

$2HCN + NO_2 = (CN)_2 + NO + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On le prépare dans le laboratoire en chauffant le cyanure de mercure (II) :

$$Hg(CN)_2 \xrightarrow{400^0C} Hg + (CN)_2$$

ou par les réactions suivantes:

$$2NaCN + 2HgCl_2 = (CN)_2 + Hg_2Cl_2 + 2NaCl$$

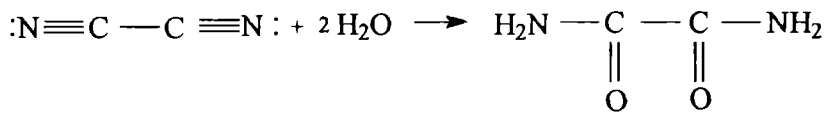
$$PCl_5 + 2KCN = (CN)_2 + PCl_3 + 2KCl$$

$$2Cu(CN)_2 = (CN)_2 + 2CuCN$$

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + (CN)_2$$

À la température et pression ordinaires, le cyanogène est un gaz incolore, avec odeur d'amandes amères, piquante et lacrymogène. Il brûle avec une flamme rose bordée de bleu.

La densité de vapeur et la réaction avec de l'eau démontrent que la molécule est dimère et que la succession des atomes est NCCN :



Ce fait est confirmé par des études physiques, en particulier par des investigations structurales qui fournissent les dates suivantes: la molécule est symétrique et linéaire ayant la distance C-C égal à 1,37Å et la distance C-N égal à 1,13Å.

Le cyanogène forme avec l'hydrogène, à haute température, l'acide cyanhydrique :

$$(CN)_2 + H_2 = 2HCN$$

Il est oxydé par l'oxygène à l'azote et à dioxyde de carbone ou à monoxyde de carbone suivant la température et la quantité d'oxygène, la température de la flamme étant une des plus élevées par une réaction chimique (cca 5050^0K) :

$$(CN)_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$$

Avec les hydroxydes, $(CN)_2$ se comporte comme un halogène :

$$KOH + (CN)_2 = KCN + HCNO$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acide cyanhydrique, HCN

Il se trouve dans les feuilles de pêches, de lauriers, dans les amandes amères, dans les haricots de Java etc.

Il se prépare par son déplacement d'un cyanure, par l'hydrogène sulfuré :

$Hg(CN)_2 + H_2S = HgS + 2HCN$

L'excès d'hydrogène sulfuré est retenu dans une solution de carbonate de plomb.

Par le passage d'un mélange d'ammoniac, de méthane et d'oxygène sur une toile de platine à une température élevée, on obtient presque quantitativement l'acide cyanhydrique :

$$2CH_4 + 3O_2 + 2NH_3 \xrightarrow{800^0C} 2HCN + 6H_2O$$

Le cyanure d'ammonium se décompose à 1000 – 1300^{0}C, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur en :

$NH_4CN \rightleftharpoons HCN + NH_3$

L'acide cyanhydrique est un composé semblable aux hydracides, molécule covalente, mais capable de dissocier en solution aqueuse. Il est un liquide incolore, extrêmement toxique qui bout à 25,7^{0}C et se solidifie à -13,6^{0}C. Bien que sa masse molaire soit sensiblement égale à celle de l'acétylène, ses constantes physiques sont plus élevées à cause d'une association par liaisons hydrogène :

$$----H—C\equiv N:\cdots H—C\equiv N:\cdots H—C\equiv N:----$$

À l'état liquide il est instable et peut polymériser violemment en absence de stabilisateurs. Avec de l'eau et de traces d'ammoniac, HCN sous pression polymérise en donnant une molécule biochimique très importante, l'adenine.

En solution aqueuse il est un acide très faible, même plus faible que l'acide fluorhydrique, ainsi que les cyanures hydrolysent en formant une solution basique :

$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les propriétés diélectriques, la constante cryoscopique grande (19,5) et le pouvoir ionisant grand fait de l'acide cyanhydrique un bon solvant, mais qui est très dangereux. Il dissout une série de sels, d'acides minéraux et organiques.

Propriétés chimiques

L'acide cyanhydrique pur est stable. Les impuretés, tels que des cyanures, des bases, le décomposent. Dans l'industrie on le stabilise par l'acide formique ou acétique.

Il est un composé endothermique. Mélangé de l'air en proportion de 10-60% explose à l'inflammation :

$2HCN + 5/2O_2 = 2CO_2 + N_2 + H_2O$

Le chlore et le brome le transforment en chlorure et bromure de cyanogène et l'hydracide correspondant :

$HCN + Cl_2 = CNCl + HCl$

Les acides forts transforment l'acide cyanhydrique en acide formique et sels d'ammonium :

$HCN + 2H_2O + HCl = HCOOH + NH_4Cl$

Avec les hydroxydes et les métaux il forme des cyanures.

Le cyanure de sodium peut-être obtenu aussi par le chauffage d'un mélange de carbone, carbonate de sodium et de cyanamide de calcium :

$CaCN_2 + C + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCN$

Par le procédé Castner, les réactions sont les suivantes :

$Na + NH_3 \xrightarrow{300^0C} NaNH_2 + 1/2H_2$

$2NaNH_2 + C \xrightarrow{4-500^0C} Na_2CN_2 + 2H_2$

$Na_2CN_2 + C \xrightarrow{6-700^0C} 2NaCN$

Un autre procédé est basé sur la réaction entre l'ammoniac, l'oxyde de carbone et le carbonate de sodium à la température de 600^0C, en présence d'un catalyseur :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$CO + NH_3 = HCN + H_2O$

$2HCN + Na_2CO_3 = 2NaCN + CO_2 + H_2O$

Les cyanures des métaux alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau ; les autres sont insolubles.

À la température ambiante, NaCN, KCN et RbCN cristallisent dans le réseau type NaCl, tandis que CsCN et TlCN, dans le réseau type CsI. L'anion CN^- peut tourner dans le réseau et il a une symétrie sphérique avec le rayon de 1,92 Å, intermédiaire entre ceux des ions Cl^- et Br^-. NaCN forme donc des cristaux mixtes avec NaCl et NaBr. Le cristal de cyanure d'argent est composé de chaînes infinies d'atomes d'argent et de groupes CN^-, de telle sorte que le groupe CN soit lié par les deux bouts des atomes d'argent.

Les cyanures présentent un caractère réducteur, en s'oxydant aux cyanates :

$CN^- + H_2O - 2e^- \rightarrow CNO^- + 2H^+$

L'ion cyanure est très important comme ligand pour une toute série de complexes de métaux de transitions. Les cyanures insolubles se dissolvent en excès de cyanures alcalins, en formant des ions complexes :

$AgCN + NaCN = Na[Ag(CN)_2]$

Cette réaction est utilisée dans l'industrie d'extraction de l'argent et de l'or.

On connaît beaucoup de cyanures complexes. En voilà quelques uns : $[M(CN)_6]^{3-}$ (M^{III} = Fe, Co, Cr, Mn), $[M(CN)_4]^{2-}$ (M^{II} = Zn, Cd, Ni, Hg), $[M(CN)_4]^{3-}$ (M^{I} = Ag, Cu), $[M(CN)_2]^-$ (M^{I} = Ag, Cu, Au).

L'acide cyanhydrique et les sels sont de forts poisons. La dose létale est de 0,3mg/l. Le fer trouvé dans les cellules se combine avec les ions CN^- en formant des complexes qui n'ont plus une activité catalytique.

Acide thiocyanique, HSCN

Il se trouve libre dans l'estomac et ses sels, dans la salive des fumeurs, dans l'urine et dans certains tissus végétaux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut le préparer en traitant une suspension de thiocyanate de plomb ou de mercure par un courant d'hydrogène sulfuré :

$Pb(SCN)_2 + H_2S = 2HSCN + PbS$

Des eaux résiduelles obtenues par le lavage de gaz d'allumage il se sépare CS_2 et NH_3 qui forment NH_4SCN et qui, à son tour, donne HSCN :

$2NH_3 + CS_2 = NH_4SCN + H_2S$

$NH_4SCN + KHSO_4 = HSCN + (NH_4)KSO_4$

L'acide thiocyanique est un liquide incolore au goût acide. Il se polymérise au-dessus de -50^0C. Il est soluble dans l'eau et dans des solvants organiques.

Les structures qu'on propose sont :

$$N\equiv C-S-H \qquad S=C=N-H$$

Les acides forts le décomposent en éliminant HCN et d'autres produits d'oxydation comme CO_2 ou COS et des polymères.

Les ions iodate et chlorate l'oxydent suivant la réaction :

$2SCN^- + 3IO_3^- + 2H^+ + Cl^- = 2SO_4^{2-} + 2ICN + ICl + H_2O$

Les sels, appelés thiocyanates ou rodanates sont obtenus par action du soufre ou d'un polysulfure sur un cyanure or sur l'acide cyanhydrique :

$KCN + S = KSCN$

$2HSCN + Na_2S_2 = 2NaSCN + H_2S + S$

Une solution qui contient Ag^+ traitée par un thiocyanate soluble donne AgSCN, insoluble .Sur cette réaction est basée une méthode de détermination volumétrique de l'argent. Comme indicateur on utilise $Fe(NO_3)_3$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.3. LE SILICIUM

Le silicium est après l'oxygène l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre, qui en contient 27% en poids, sous forme de silice et de nombreux silicates.

Préparation

À cause de la grande affinité pour l'oxygène et pour les non-métaux, l'obtention du silicium est très difficile. Il peut-être éliminé de ses composés oxygénés par de réducteurs très forts, tels que : l'hydrogène, le carbone, le potassium, le sodium, l'aluminium, le magnésium etc.

Les méthodes de préparation dépendent de l'emploi projeté pour le silicium :

-l'alliage ferro-silicium, plus au moins carburé, utilisé en sidérurgie, est obtenu par réduction de la silice, dans des fourneaux, avec le carbone ;

-dans certaine métallurgie, où on a besoin du silicium dépourvu de fer, la silice est réduite par le carbure de calcium (CaC_2) ;

$3SiO_2 + 2CaC_2 = 3Si + 2CaO + 4CO$

-si on fait la réduction de la silice par l'aluminium ou du chlorure de silicium par le potassium, on obtient le silicium pur :

$3SiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Si$

$SiCl_4 + 4K = 4KCl + Si$

-pour le silicium de pureté électronique, on fait passer, tout d'abord, le silicium dans une combinaison volatile (ex. $SiCl_4$ ou $SiHCl_3$) qui sera après purifiée et réduite par l'hydrogène :

$SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Propriétés physiques

Le silicium cristallin ne présente pas le phénomène d'allotropie bien qu'il se sépare à sa préparation soit sous forme de plaques hexagonales (silicium graphitoïdique), soit sous forme d'aiguilles très brillantes (silicium adamantin).

Ces différences d'aspect ont fait croire autrefois à l'existence de deux variétés allotropiques du silicium, analogues au graphite et au diamant. En fait, ces deux formes ne sont que d'aspects différents d'octaèdres réguliers dus à un développement inégal des faces. Le silicium ne possède qu'une variété stable, cubique, ayant la structure du diamant. Assez récemment, en utilisant une haute pression, on a obtenu une forme plus dense (d = 2,55 g/cm^3) vis-à-vis de celle ordinaire (d = 2,33g/cm^3). La maille toujours cubique est formée de tétraèdres déformés avec les distances Si-Si un peu plus courtes.

Le silicium amorphe, obtenu dans les réactions chimiques, se présente sous forme d'une poudre brune, insoluble dans l'eau, qui se volatilise dans un four électrique.

Propriétés chimiques

Bien qu'il forme avec beaucoup d'éléments des composés très stables à la suite des réactions fortement endothermiques, il doit rompre les liaisons covalentes dans le réseau de type diamant. Sa réactivité chimique est donc faible.

Le silicium amorphe est plus réactif, étant donné son état de division plus avancé.

Le fluor, seul, réagit violemment avec le silicium compact, même à la température ordinaire, en formant SiF_4, un composé très volatil. Les autres halogènes l'attaquent à haute température.

Le silicium s'oxyde peu à l'air, même à chaud, à cause de la formation d'une pellicule protectrice de silice ; mais à 400^0C il brûle vivement dans l'oxygène.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

À 600^0C, dans la vapeur de soufre, le silicium se recouvre d'aiguilles blanches de sulfure de silicium, SiS_2, aisément hydrolysable, avec dégagement d'hydrogène sulfuré :

$$SiS_2 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2S$$

Les autres éléments non-métalliques (B, N_2, C) réagissent surtout au rouge ; de même, les métaux qui donnent des siliciures.

Le caractère réducteur du silicium se manifeste aussi vis-à-vis de composés tels que : l'eau, le gaz carbonique, les oxydes métalliques, les carbonates etc:

$$Si + 2H_2O \xrightarrow{600^0C} SiO_2 + 2H_2$$

$$Si + 2KOH = K_2SiO_3 + 2H_2$$

$$Si + CO_2 = SiO_2 + C$$

$$Si + 4MgO \xrightarrow{1300^0C} Mg_2SiO_4 + 2Mg$$

$$Si + 2Na_2CO_3 = Na_4SiO_4 + 2CO$$

Un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique dissout le silicium, à chaud :

$$Si + 2HNO_3 + 6HF = H_2[SiF_6] + NO + NO_2 + 3H_2O$$

7.3.1. Composés hydrogénés du silicium

Les siliciures d'hydrogène ou ***les silanes***, correspondent à la formule Si_nH_{2n+2}. On connaît les termes de la série seulement jusqu'à n = 6. Ils sont moins stables que les hydrocarbures et plus difficile à les préparer à cause de leur caractère endothermique.

On les prépare par l'action de l'acide chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique sur le siliciure de magnésium :

$$nMg_2Si + 4nHCl = Si_nH_{2n+2} + 2n\,MgCl_2 + (n-1)H_2$$

On obtient ainsi un mélange de silanes et d'hydrogène qui se séparent par distillation fractionnée après liquéfaction or par gaz-chromatographie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si la réaction se fait dans l'ammoniac liquide il se forme seulement ***le monosilane :***

$Mg_2Si + 4HCl = SiH_4 + 2MgCl_2$

Il peut-être obtenu aussi par l'action du $Li[AlH_4]$ sur $SiCl_4$:

$SiCl_4 + Li[AlH_4] = SiH_4 + AlCl_3 + LiCl$

Le monosilane, SiH_4 et ***le disilane,*** Si_2H_6 sont gazeux, incolores, à odeur désagréable ; les autres sont liquides.

Ils sont facilement décomposés par les alcalis et même par l'eau, en raison de la grande affinité du silicium pour l'oxygène.

La stabilité des silanes diminue avec la masse molaire. Ainsi, SiH_4 se décompose à 420^0C, Si_2H_6, à 300^0C tandis que Si_4H_{10} se dissocie visiblement même à la température ordinaire.

La combustion des silanes dans l'air se produit même aux températures basses, en donnant de l'anhydride silicique et de l'eau :

$Si_nH_{2n+2} + (3n+1)/2O_2 = nSiO_2 + (n+1)H_2O$

Excepté le SiH_4, les autres sont auto-inflammables, soit par élévation de la température, soit par diminution de la pression.

Ils sont stables vis-à-vis de l'eau et d'acides, mais sont décomposés par les solutions alcalines :

$SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2$

Le monosilane se comporte parfois comme un hydracide en précipitant, par exemple, le siliciure de cuivre, Cu_2Si, d'une solution de sulfate cuivrique :

$SiH_4 + 2CuSO_4 = Cu_2Si + 2H_2SO_4$

Mais, dans d'autres cas, le sel est réduit jusqu'au métal :

$SiH_4 + 4AgNO_3 = Si + 4Ag + 4HNO_3$

Ils réagissent explosivement avec les halogènes à la température ordinaire, mais on peut effectuer un remplacement contrôlé de l'hydrogène par le brome or le chlore en présence d'un halogénure d'aluminium à basse température, en obtenant des dérivés halogénés :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$SiH_4 + Cl_2 = SiH_3Cl + HCl$ ***(monochloromonosilane)***

Une réaction spécifique pour les silanes est celle avec les hydracides lorsqu'on obtient les mêmes produits halogénés que ceux avec les halogènes, réaction qui les différencie des alcanes.

L'hydrogène des silanes peut-être substitué aussi par un radical carboné, soit dans une réaction Wűrtz, soit par action du sodium sur un dérivé halogéné :

$SiH_3Cl + RCl + 2Na = 2NaCl + SiH_3R$

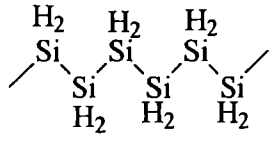
On ne connaît pas de dérivés hydrogénés du silicium possédant une double ou triple liaison (silène ou siline) analogues à l'éthylène et à l'acétylène.

Mais, par action de l'acide acétique anhydre sur le siliciure de calcium, Schwartz et Heinrich (1935) ont réussi à obtenir un solide brun, auquel ils attribuent la formule, $(SiH_2)_n$, ***polysilène :***

$2nCH_3COOH + nCaSi = (SiH_2)_n + n(CH_3COO)_2Ca$

Le polysilène explose à l'air et se décompose en présence d'acides minéraux ou d'eau, de même que les silanes simples avec dégagement d'hydrogène. Par chauffage à 380^0C il se décompose en silanes et silicium.

On suppose qu'il a la structure suivante :



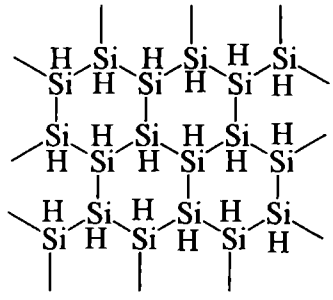
(I)

Par action des métaux sur ***silicichloroforme*** ($SiHCl_3$) ou ***silicibromoforme*** ($SiHBr_3$) on obtient des polymères du type $(SiH)_n$ ***(polysiline):***

$nSiHCl_3 + 3nNa = 3nNaCl + (SiH)_n$

Ces polymères ont une structure macromoléculaire :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



(II)

7.3.2. Composés halogénés du silicium

On connaît plusieurs halogénures du silicium de type : SiX (X = F, Cl, Br, I) ; $(SiX)_n$ (X = F, Cl, Br, I) ; SiX_2 (X = Cl, Br) ; $(SiX_2)_n$ (X = F, Cl, Br, I) ; SiX_4 (X = F, Cl, Br, I) ; Si_2X_6 (X = F, Cl, Br, I) et Si_3X_8 (X = Cl) ; Si_4Cl_{10}, Si_5Cl_{12} etc, mais on va présenté ici les plus importants.

Tétrafluorure de silicium, SiF_4

On le prépare par l'action de l'acide fluorhydrique sur la silice ou par décomposition thermique du hexafluorosilicate de baryum :

$$2CaF_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 = SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

$$Ba[SiF_6] \rightarrow BaF_2 + SiF_4$$

Le tétrafluorure de silicium est un gaz incolore, fumant à l'air. Sa chaleur de formation étant -370 kcal/mol, il est très stable, mais pouvant cependant être réduit par des métaux très électropositifs.

Ainsi, le sodium et le potassium s'enflamment dans une atmosphère de SiF_4 :

$$2SiF_4 + 4K = K_2[SiF_6] + 2KF + Si$$

Quelques autres métaux peuvent également le réduire à haute température mais, les fluorosilicates n'étant pas stables dans ces conditions, on obtient alors uniquement le fluorure métallique correspondant :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$SiF_4 + 2M^{II} = Si + 2MF_2$

Les oxydes métalliques le transforment en SiO_2 ou en silicate :

$SiF_4 + 2CaO = SiO_2 + 2CaF_2$

$SiF_4 + 4BaO = Ba_2SiO_4 + 2BaF_2$

En présence de l'eau, il hydrolyse violemment en conduisant à la formation de silice gélatineuse et d'acide fluorosilicique :

$SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HF$

$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$

Avec l'hydroxyde de sodium ou avec le carbonate de sodium les réactions qui se produisent sont les suivantes:

$SiF_4 + 4NaOH = SiO_2 + 4NaF + 2H_2O$

$SiF_4 + 2Na_2CO_3 = SiO_2 + 4NaF + 2CO_2$

$2NaF + SiF_4 = Na_2[SiF_6]$

Acide fluorosilicique, $H_2[SiF_6]$

On l'obtient soit par hydrolyse de SiF_4, soit par action de l'acide fluorhydrique sur la silice :

$2SiF_4 + 2H_2O = H_2[SiF_6] + SiO_2 + 2HF$

$SiO_2 + 6HF = H_2[SiF_6] + 2H_2O$

Dans l'industrie, on utilise des minerais qui contiennent des fluorophosphates et qui traités par l'acide sulfurique, libèrent l'acide fluorosilicique :

$Ba[SiF_6] + H_2SO_4 = H_2[SiF_6] + BaSO_4$

Il est impossible d'obtenir l'acide anhydre par distillation de ses solutions étendues. En effet, une élévation de la température provoque la dissociation de l'acide, suivant la réaction :

$H_2[SiF_6] \rightleftharpoons SiF_4 + 2HF$

Les traces d'eau poussent la décomposition jusqu'à silice :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$SiF_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4HF$

C'est un acide fort. Il déplace l'acide carbonique et même l'acide chlorhydrique de leurs sels :

$H_2[SiF_6] + 2NaCl = Na_2[SiF_6] + 2HCl$

Les fluorosilicates sont obtenus par neutralisation de l'acide par une base or par un carbonate et par action du tétrafluorure de silicium sur un fluorure métallique :

$H_2[SiF_6] + 2NaOH = Na_2[SiF_6] + 2H_2O$

$SiF_4 + 2NaF \rightleftharpoons Na_2[SiF_6]$

Comme la réaction est réversible, il faut éviter le chauffage.

Les sels des autres métaux (Al, Pb, Zn, Mg etc) sont obtenus à partir de l'acide et d'un oxyde métallique :

$H_2[SiF_6] + ZnO = Zn[SiF_6] + H_2O$

Les fluorosilicates sont des composés cristallins, isomorphes aux fluorotitanates et fluorostannates. Ceux alcalins et celui de baryum sont anhydres et peu solubles dans l'eau, les autres sont hydratés. $K_2[SiF_6]$, à cause de sa grande stabilité et insolubilité dans l'eau, est utilisé en chimie analytique pour le dosage du potassium. L'acide et ses sels sont de bons antiseptiques puisqu'ils libèrent facilement l'acide fluorhydrique.

Tétrachlorure de silicium, $SiCl_4$

Cet halogénure a été préparé pour la première fois par synthèse directe des éléments à une température élevée (300 ^{0}C). Dans l'industrie, on part de la silice qu'on la traite par du chlore en présence du carbone ou par le passage d'un courant d'acide chlorhydrique sur un alliage cuivre-silicium :

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 \xrightarrow{600^0C} SiCl_4 + 2CO$$

Il se présente comme un liquide incolore, fumant à l'air, suffocant, hydrolysable:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl$

Il brûle dans l'air en formant des composés intermédiaires comme hexachlordisiloxane, Si_2OCl_6, or de la silice, SiO_2:

$4SiCl_4 + O_2 = 2Si_2OCl_6 + 2Cl_2$

$SiCl_4 + O_2 = SiO_2 + 2Cl_2$

Il peut-être réduit par l'hydrogène en présence des catalyseurs aux diverses températures or par des hydrures de lithium et d'aluminium, jusqu'au silicium or silane :

$SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$

$SiCl_4 + 4LiH = SiH_4 + 4LiCl$

Avec le trioxyde de soufre il se forme de divers produits suivant la concentration :

$2SiCl_4 + 2SO_3 = Si_2OCl_6 + S_2O_5Cl_2$

$SiCl_4 + 4SO_3 = SiO_2 + 2S_2O_5Cl_2$

L'ammoniac sec le transforme en tétrammine silicium:

$SiCl_4 + 8NH_3 = Si(NH_2)_4 + 4NH_4Cl$

$SiCl_4$ se polymérise à haute température ou par effluves électriques en donnant des produits divers, parmi lesquels il y a Si_2Cl_2, Si_3Cl_8, dérivés halogénés des silanes etc.

Trichlorsilane (silicichloroforme), $SiHCl_3$

En chauffant du silicium dans le gaz chlorhydrique sec or par remplacement des hydrogènes par le chlore dans le silane, on obtient un mélange de tétrachlorure de silicium et de ***silicichloroforme.***

$Si + 3HCl = SiHCl_3 + H_2$

$SiCl_4$ formé est éliminé par distillation fractionnée.

Le liquide obtenu, incolore, fumant à l'air est très inflammable. Il brûle dans l'oxygène avec une flamme bordée de vert, en émettant une fumée blanche de silice. À l'état gazeux et mélangé de l'air, il est explosif.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$SiHCl_3 + O_2 = SiO_2 + HCl + Cl_2$

À partir de 800^0C il dissocie en silicium, hydrogène, tétrachlorure de silicium et acide chlorhydrique.

L'eau glacée le transforme en ***anhydride siliciformique,*** $Si_2O_3H_2$, solide blanc, polymérisé.

Il existe encore d'autres composés halogénés du silicium qui sont moins importants.

7.3.3. Combinaisons du silicium avec l'oxygène et l'hydrogène : silanols, siloxanes et silicones

L'hydrolyse d'un silane monohalogénés donne ***le monosilanole***, SiH_3OH, par exemple, qui évolue immédiatement en formant ***le disiloxane*** :

$SiH_3Cl + H_2O = SiH_3(OH) + HCl$

$2SiH_3(OH) \rightarrow H_3Si - O - SiH_3 + H_2O$

Le disiloxane est un gaz incolore et inodore qui brûle dans l'air avec une flamme éclairante :

$(SiH_3)_2O + 3O_2 = 2SiO_2 + 3H_2O$

En présence de l'hydroxyde de sodium il se forme de silicate de sodium:

$(SiH_3)_2O + 4NaOH + H_2O = 2Na_2SiO_3 + 6H_2$

Si on part d'un silane dihalogénés on obtient, par hydrolyse, ***un disilanole,*** qui par élimination intramoléculaire d'eau donne le ***prosiloxane,*** un polymère, sous forme d'une poudre amorphe :

$SiH_2Cl_2 + 2H_2O = SiH_2(OH)_2 + 2HCl$

$nSiH_2(OH)_2 \rightarrow (SiH_2O)_n + nH_2O$

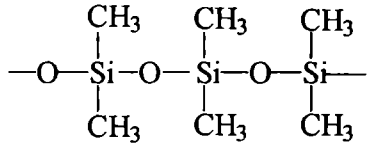
Si on remplace l'hydrogène par des radicaux organiques, on arrive aux ***silicones :***

$Si + 2CH_3Cl \xrightarrow{Cu,300^0C} Si(CH_3)_2Cl_2$

$Si(CH_3)_2Cl_2 + 2H_2O = Si(CH_3)_2(OH)_2 + 2HCl$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En éliminant de l'eau intermoléculaire, on obtient des polymères qui contiennent la liaison Si – O – Si :



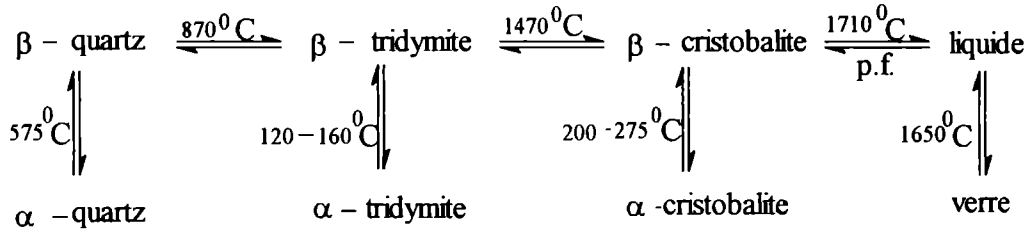
Le degré de polymérisation est fonction de multiples facteurs et la vitesse dépend, en particulier, de la nature des radicaux organiques. Ces produits présentent une grande stabilité thermique, une bonne résistance chimique et une hydrophobie élevée. Ils sont utilisés comme des huiles, des graisses, des solides élastiques, des résines etc.

7.3.4. Composés oxygénés du silicium

Dioxyde de silicium, SiO_2

Le dioxyde de silicium, appelé d'ordinaire ***la silice***, se trouve dans la nature sous plusieurs formes allotropiques. Dans toutes ses formes, à une exception, le silicium est tétraédrique, entouré par/et lié à quatre atomes d'oxygène par une simple liaison ayant un caractère considérablement ionique.

Les symétries cristallines et les températures de conversion réversibles sont montrées dans le schéma suivant :



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans la ***cristobalite,*** les atomes de silicium sont placés comme les atomes de carbone dans le diamant, les atomes d'oxygène étant à mi-distance entre eux.

Dans le ***quartz et*** le ***tridymite*** il y a des hélicoïdes, de telle sorte qu'elles forment des isomères optiques

La conversion du quartz, tridimite et cristobalite demande la destruction et la formation des liaisons ; par suite, les énergies d'activation de ces transformations sont grandes et elles se produisent très lentement.

Toutes ces formes se trouvent dans la nature, le quartz seul étant la forme stable thermodynamique à la température ordinaire.

Il existe de diverses variétés de quartz naturel. ***Le quartz ou cristal de roche*** est transparent et incolore. ***Le quartz fumé*** a une couleur jaune vers brun-foncée, un autre, ***le morion***, est noir, ***l'améthyste***, violette, ***citrine,*** jaune, etc. La coloration est due à la présence de traces d'oxydes métalliques.

Outre ces trois formes cristallines, il y a dans la nature de nombreuses variétés de silice sans structure cristalline évidente, mais qui par étude aux rayons X semble avoir la structure du α-quartz. Il s'agit par exemple, de ***calcédoine*** qui apparaît en formes translucides et compactes ou colorées, telles que ***la cornaline,*** rouge, ***le jaspe,*** vert et opaque, ***l'agate,*** roche siliceuse, divisée en zones concentriques de colorations diverses, ***l'onyx,*** une agate caractérisée par de raies concentriques colorées. etc. ***Le silex*** est une roche siliceuse, très dure, constituée de calcédoine, de quartz et d'opale et qui se présente en rognons dans les roches carbonatées.

Sous le nom d'***opale*** il existe diverses variétés de silice hydratée, amorphe, à reflets irisés.

En 1953 une nouvelle forme de silice, inexistante dans la nature, a été obtenue à haute pression (35 katm) et à 250^{0}C, la ***coésite.*** Cette forme est résistante à l'action de l'acide fluorhydrique. Elle a été trouvée après, dans la nature, dans des cratères météoritiques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Silice amorphe. Par refroidissement lent du quartz fondu or par chauffage de n'importe quelle forme solide de la silice à des températures modérées, on obtient un matériel transparent, comme le verre ordinaire, sans un point de fusion défini, appelé improprement ***verre de quartz***. Cette variété peut-être travaillée à haute température comme le verre. Elle est résistante aux acides (excepté HF, H_3BO_3, H_3PO_4) et transparente à la lumière UV. Le coefficient de dilatation thermique de ce verre est 1/8 de celui du verre ordinaire et c'est pour cela qu'un vase de quartz chauffé jusqu'à incandescence peut-être refroidi dans l'eau, sans danger d'être casser.

Gel de silice. La silice peut encore présenter une forme amorphe qui est fortement désorganisée, formée à partir de la silice hydratée par perte partielle de l'eau. On peut l'obtenir industriellement par hydrolyse du $SiCl_4$ et déshydratation à chaud du gel résulté. Mais, le plus souvent, on peut le préparer par addition d'acide chlorhydrique à une solution de silicate de sodium :

$$Na_2SiO_3 + 2HCl + (n-1)H_2O = SiO_2 \cdot nH_2O + 2NaCl$$

L'acide déplace la silice de son sel et on obtient une gelée de silice hydratée colloïdale, $SiO_2 \cdot nH_2O$, appelée ***gel de silice.*** L'eau n'est entièrement éliminée que par chauffage prolongé au-dessus de 1000^0C. La silice partiellement déshydratée est capable, au refroidissement, de fixer à nouveau de la vapeur d'eau par adsorption. Cette propriété adsorbante de la silice fait d'utiliser le gel de silice granulé et séché à 150^0C comme desséchant de gaz. On peut le régénérer par simple chauffage au-dessous de 150^0C.

Propriétés chimiques de la silice

Les différentes variétés de la silice présentent les mêmes propriétés chimiques, mais les vitesses de réaction diffèrent.

Ainsi, le quartz est le plus stable et la silice amorphe, la plus réactionnelle.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La silice est, en général, un composé extrêmement stable à cause de la grande affinité du silicium pour l'oxygène. Seul le fluor l'attaque à la température ordinaire :

$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$

Le chlore ne réagit qu'en présence du carbone :

$SiO_2 + 2Cl_2 + 2C = SiCl_4 + 2CO$

Le carbone seul la réduit à la température du four électrique :

$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$

Il se forme à la fois du carbure de silicium, SiC (carborundum), un composé réfractaire.

D'autres réducteurs comme l'hydrogène, les métaux etc, agissent sur la silice en la transformant en silicium.

La silice est un oxyde acide. Elle se dissout dans les solutions alcalines et se combine à chaud aux oxydes métalliques (basiques), en donnant des silicates:

$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$

$SiO_2 + CaO = CaSiO_3$

Lorsque les carbonates des métaux alcalins sont fondus avec la silice (environ 1300^0C), il y a élimination du dioxyde de carbone et formation d'un mélange complexe de silicates alcalins hydrolysables.

La silice étant moins volatile que le pentoxyde de phosphore, le déplace des phosphates :

$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$

Acides siliciques

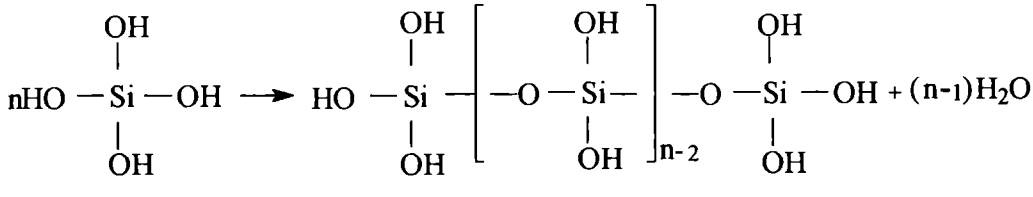
On a vu que l'addition d'un acide minéral à une solution de silicate alcalin conduit à la précipitation d'un gel de silice. Mais, si on ajoute lentement une solution très diluée de ce silicate dans un excès d'acide chlorhydrique étendu, la silice ne précipite plus et reste en solution colloïdale. Ce sol peut-être dialysé pour

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

éliminer NaCl et HCl et concentré par évaporation jusqu'à contenir 14% de SiO_2. Ce liquide limpide possède une réaction acide.

Par hydrolyse des composés tels que SiH_4, $SiCl_4$ et $Si(OCH_3)_4$ on obtient tout d'abord ***l'acide orthosilicique,*** H_4SiO_4, qui n'est pas du tout stable sous forme monomère que dans des conditions strictes de pH (environ 3). Sinon, il se décompose en perdant de l'eau intermoléculaire en conduisant à ***l'acide orthodisilicique,*** $H_6Si_2O_7$. Cette condensation se poursuit en donnant la série ***des acides ortho-polysiliciques,*** $H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}$. Quand ***n*** tend vers l'infini, on arrive à ***l'acide métasilicique,*** $(H_2SiO_3)_\infty$ qui apparaît comme un haut polymère à molécule linéaire. Pour certaines valeurs petites de ***n*** (3, 4 or 6), la chaîne peut, en outre, se fermer sur elle-même en donnant un cycle de formule $(H_2SiO_3)_n$. Il s'agit ***des acides tri-, tétra- ou hexamétasiliciques.*** Les chaînes ainsi obtenues peuvent se grouper parallèlement avec élimination d'eau en donnant ***des acides métapolysiliciques,*** ayant la formule limite $(H_2Si_2O_5)_\infty$ quand une infinité de chaînes parallèles sont groupées en feuillets. Il s'agit ***de l'acide disilicique.*** Si la déshydratation continue, avec association de plusieurs de ces feuillets, on arrive à la limite à ***l'anhydride silicique,*** SiO_2, où les tétraèdres SiO_4 sont associés par leurs quatre sommets.

Dans le schéma suivant on montre le mécanisme de déshydratation de l'acide orthosilicique, formé dès au début, dans la solution :



Il este impossible pratiquement d'isoler l'un de ces acides dans un gel de silice, puisque leur structure varie continuellement au cours de la déshydratation, mais on retrouve des structures identiques dans les silicates naturels où elles sont

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

stabilisées par l'introduction d'ions métalliques à la place des hydrogènes des acides siliciques.

Silicates naturels

Les silicates constituent la classe de minerais la plus répandue dans l'écorce terrestre.

Ils proviennent, en général, du magma fondu. Par solidification, les silicates pauvres en silice sont séparés les premiers, comme les orthosilicates, après, par consommation des cations, les silicates avec un contenu plus grand en silice, comme les feldspathoïdes et en fin, le quartz.

Par action des agents physiques (température et pression) et des agents chimiques (l'eau) sur les roches magmatiques, ont pris naissance les roches métamorphiques.

D'autres silicates proviennent des roches éruptives, par dégradation chimique sous l'action de l'eau et du dioxyde de carbone (kaolin, argiles etc).

L'analyse chimique des silicates a été élucidée complètement seulement par étude avec les rayons X. Ils sont constitués par des cations et des anions, les derniers ayant des structures très complexes.

Dans tous les silicates l'unité de base du réseau cristallin est un tétraèdre SiO_4, représenté dans des schémas par un triangle qui contient au milieu la projection du sommet du tétraèdre. Chaque triangle devrait contenir un atome de silicium qui, pour simplification, ne figure pas. Les liaisons Si-O sont des liaisons fortes, covalentes, dirigées. Les tétraèdres constituants les silicates se trouvent soit singuliers, soit unis par l'intermède des atomes d'oxygène en petits groupes, en cycles, en chaînes infinies, soit en réseaux bidimensionnels or tridimensionnels.

1. Silicates à tétraèdres indépendants. Orthosilicates. Les silicates de cette classe sont formés par des tétraèdres simples, discrets, SiO_4^{4-}. Les diverses structures de ces silicates dépendent du nombre de coordination du cation. Par

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

exemple, dans Be_2SiO_4, ***la phénacite*** et dans Zn_2SiO_4, ***la willémite***, les cations sont entourés tétraédriquement de quatre atomes d'oxygène. Dans d'autres, où le cation a le nombre de coordination six (Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} etc) les groupes $\boldsymbol{SiO_4^{4-}}$ sont de telle manière rangés qu'il résulte des interstices formées par six atomes d'oxygène dans les sommets d'un octaèdre légèrement irrégulier où se trouvent des cations. Par exemple : $ZrSiO_4$, ***le zircon,*** Mg_2SiO_4, ***la forsterite***, $(Mg,Fe)_2SiO_4$, ***le péridot-olivine*** (Figure 22) :

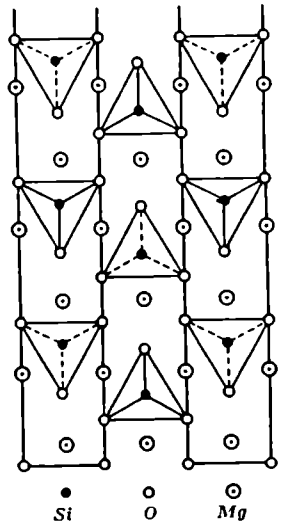


Figure 22. Structure du péridot-olivine

2. Silicates à tétraèdres liés par un sommet. Orthodisilicates (pyrosilicates). Les silicates de cette classe résultent par association de deux tétraèdres par un oxygène commun, en résultant des groupes $\boldsymbol{Si_2O_7^{6-}}$ (Figure 23). Par exemple : $Sc_2Si_2O_7$, ***la thortveitite,*** $Zn_4(OH)_2Si_2O_7$, ***la hemimorphite ou calamine*** etc.

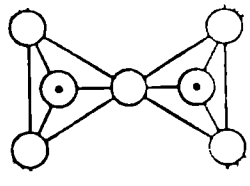


Figure 23. L'unité $\boldsymbol{Si_2O_7^{6-}}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Silicates à tétraèdres liés par deux sommets. Dans cette classe se distinguent deux types de silicates : ***a) métasilicates et b) piroxènes et amphiboles,*** où l'unité de base est $(SiO_3^{2-})_n$.

3.a. Métasilicates. Ces silicates ont des structures cycliques correspondant à n = 3,4,6. L'association de trois tétraèdres par deux sommets donne des trimétasilicates contenant le groupe $Si_3O_9^{6-}$ (Figure 24). Par exemple : $Ca_3Si_3O_9$, ***wolastonite,*** $BaTiSi_3O_9$, ***benitoïte.***

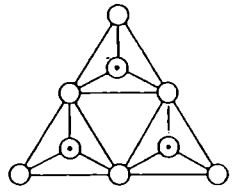


Figure 24. L'unité $Si_3O_9^{6-}$

L'association de six tétraèdres par deux sommets conduit à l'anion $Si_6O_{18}^{12-}$ (Figure 25). Par exemple : $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$, ***le béryl.***

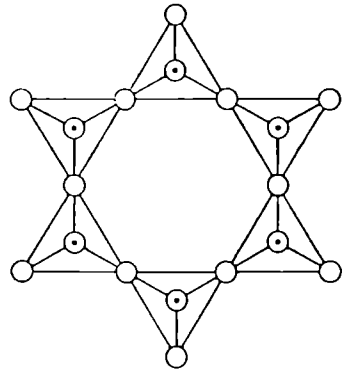


Figure 25. L'unité $Si_6O_{18}^{12-}$

3.b. Anions avec des chaînes infinies. Il y a deux types importants de cette classe : ***les pyroxènes*** et ***les amphiboles.*** Les pyroxènes sont formés par une chaîne de tétraèdres liés par deux sommets seulement, de formule globale (SiO_3^{2-}) (Figure 26). Ces chaînes sont liées entre elles par des ions électropositifs, le plus

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

souvent Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}. La formule générale est d'un métasilicate : $MgSiO_3$, ***l'enstatite***, $CaMg(SiO_3)_2$, ***diopsite***, $Al(SiO_3)_2$, ***spodumen***.

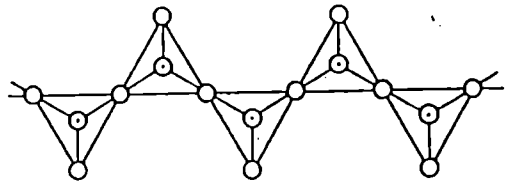
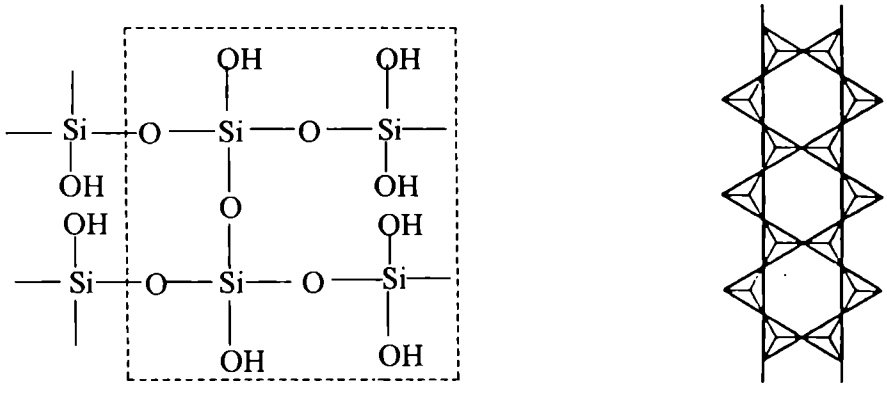


Figure 26. Chaîne (SiO_3^{2-})

Les amphiboles sont plus complexes et correspondent à la formule $(Si_4O_{11})^{6-}$. Leur structure résulte par l'union de deux chaînes par un atome d'oxygène, certains tétraèdres ayant, en ce cas, trois sommets communs (Figure 27, a et b).



a b

Figure 27. Unité $(Si_4O_{11})^{6-}$ (a) et ruban $(Si_4O_{11})^{6-}$ (b)

Par exemple, $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$, ***la trémolite,*** $(Mg, Fe)_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$, ***l'antophyllite,*** $Mg_6[Si_4O_{11}(OH)_6]\cdot H_2O$, ***l'amiante.***

4. Silicates lamellaires, à tétraèdres liés par trois sommets. Un réseau de tétraèdres à bases coplanaires et enchaînés par trois sommets constitue un feuillet de formule globale $(Si_4O_{10})^{4-}$ où l'aluminium peut remplacer le silicium (Figure

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

28). C'est le squelette de l'acide disilicique. Ces feuillets sont simples, or, plus souvent, associés par deux. Les feuillets, simples ou multiples, sont à leur tour réunis par des couches d'ions alcalins, s'ils sont chargés négativement, or simplement empilés, s'ils sont neutres. Dans les deux cas, la jonction très lâche entre feuillets explique le clivage facile et l'aspect lamellaire des silicates correspondants.

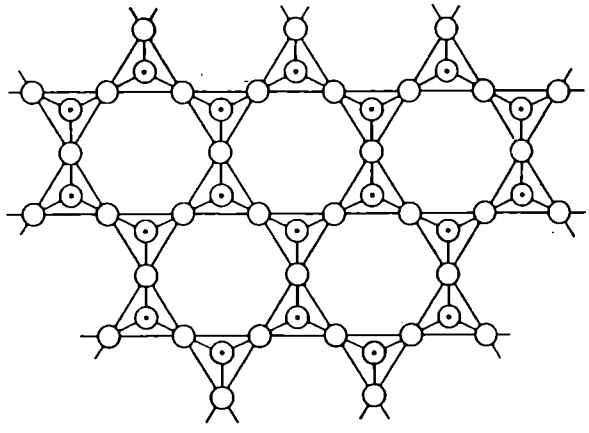


Figure 28. Couche $(Si_4O_{10})^{4-}$

Dans ce groupe entrent les silicates suivants :

-les micas ; $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$, ***le mica mouscovite*** ou ***le mica blanc***. Les ions Al^{3+} jouent un double rôle : ils peuvent soit remplacer un Si^{4+} dans les tétraèdres et ils sont tétracoordinés ou se loger dans les cavités octaédriques séparant les deux couches de tétraèdres et assurer ainsi la liaison de ces couches ; ils sont alors hexacoordinés. Dans ***le mica phlogopite,*** $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$, l'aluminium hexacoordiné est remplacé dans la couche centrale par du magnésium également hexacoordiné. ***Le mica biotite (mica noir)*** contient à la fois Al et Mg hexacoordinés, ce qui entraîne, pour assurer la neutralité, une modification de la couche $O_4(OH)_2$ en $O_5(OH)$. En outre, du fer s'y introduit à la place du magnésium, mais en proportion quelconque. Sa formule globale est $K(Mg,Fe)_2Al(AlSi_3)O_{11}(OH)$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-***les chlorites*** ; ils proviennent de l'altération des micas. Par exemple, $Mg_5Al(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$, ***le clinochlore***. Le feuillet de base est celui du mica muscovite.

-***les minéraux des argiles. La pyrophyllite,*** $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, a le feuillet de la muscovite sans aluminium dans les tétraèdres. Le feuillet est donc neutre, simplement juxtaposé à ses voisins, d'où les propriétés plastiques du minéral. Des couches de molécules d'eau peuvent s'intercaler entre deux feuillets. Par exemple, ***le montmorillonite***, $Al_2(HO)_2Si_4O_{10}.H_2O$, ***la kaolinite,*** $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$.

-***le talc,*** $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_8$, qui résulte du remplacement de l'aluminium par le magnésium, dans la feuille de la pyrophyllite.

5. Silicates compacts, à tétraèdres liés par quatre sommets. Dans ces silicates chaque oxygène appartient à deux tétraèdres et l'ensemble serait neutre si un ion Al^{3+} ne remplaçait pas un ion Si^{4+}. La charge négative de l'édifice qui en résulte est neutralisée par des cations métalliques, le plus souvent K^+, Na^+ ou Ca^{2+} ce qui donne une formule empirique $(Si,Al)O_2$.

À cette catégorie appartiennent :

- ***les feldspaths,*** éléments essentiels du granite et qui peuvent être potassiques (***orthose***, $KAlSi_3O_8$), sodiques (***albite,*** $NaAlSi_3O_8$), calcique (***anorthite,*** $CaAl_2Si_3O_8$) ou calcosodiques.

-***les feldspathoïdes : leucite***, $KAlSi_2O_6$, ***la néphéline,*** $NaAlSiO_4$, ***la sodalite,*** $3(NaAlSiO_4).NaCl$ etc.

-***les zéolites*** hydratées contiennent des silicates tridimensionnels moins compacts que les feldspathoïdes. Les arrangements des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 sont de telle sorte qu'ils se forment des cavités et des canaux assez larges.

On connaît des zéolites fibreuses, lamellaires et compactes. Exemples : ***natrolite,*** $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]\cdot 2H_2O$, ***héulandite,*** $Ca[Al_2Si_6O_{16}]\cdot 5H_2O$, ***analcite,*** $Na[AlSi_2O_6]\cdot H_2O$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliographie

1. J.C. Bailar Jr., T. Moeller, J. Kleinberg, C.O. Guss, M.E. Castellion, C. Metz, *Chemistry*, Academic Press. Inc., San Francisco-New York-London, 1984.

2. N. Bartlett, *The Chemistry of the Noble Gases*, Elsevier, Amsterdam, 1971.

3. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (4th ed), Wiley-Interscience, New York, 1980.

4. B.E. Douglas, D.H. McDaniel, J.J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry* (2nd ed), John Wiley and Sons Inc., New York,1983.

5. C. Dubosc-Chabanon et al., *Chimie 1*, Ed. Armand Colin (Collection U), Paris, 1987

6. A.J. Downs, C.J. Adams, *The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine*, Pergamon, New York, 1975.

7. H.J. Emeléus, *The Chemistry of Fluorine and Its Compounds*, Academic Press, New York, 1969.

8. L. Hackspill, J. Besson, A. Hérold, *Chimie Minérale (tome 1)*, Presses Universitares de France, Paris, 1964.

9. J. E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Chimie Inorganique*, traduit de l'anglais par A. Pousse et J. Fischer, Ed. De Boeck-Université, Bruxelles, 1996

10. Gh. Marcu, M. Brezeanu, A. Bâtcă, C. Bejan, R. Cătuneanu, *Chimie Anorganică*, Ed. Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1981.

11. D. Negoiu, *Tratat de Chimie Anorganică (vol. II)*, Ed. Tehnică, Bucuresti, 1972.

12. C.D. Nenitescu, *Chimie generală*, Ed. Didactică si Pedagogică, Bucuresti, 1979.

13. L. Nikolaïev, *Chimie moderne (2e éd)*, Éditions Mir, Moscou, 1974.

14. P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale (2e éd)*, Masson et Cie Éditeurs, 1961.

15. F. Purcell, J. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders Company, Philadelphia – London – Toronto, 1989.

16. C.S.G. Phillips, R.J. P.Williams, *Chimie minérale (Tome 1)*, Dunod Univérsité, Paris, 1971.

17. I.Serban, *Chimie minérale*, Editura Universitătii Bucuresti, 1996.

VERIFICAT 2017

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ "CAROL I" BUCUREŞTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub cda nr. 1300/2004
la Tipografia Editurii Universității din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973575959-4

Lei 255000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro